

**Die Dispersion polarer Gitterwellen
in halbinendlichen einachsigen Kristallen
mit besonderer Berücksichtigung der Dämpfung**

Erich Schuller

1976

Die Dispersion polarer Gitterwellen in
halbunendlichen einachsigen Kristallen mit
besonderer Berücksichtigung der Dämpfung

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik der
Ludwig Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Erich Schuller
aus Erding
1976



1. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Brandmüller
2. Berichterstatter: Priv. Doz. Dr. A. Otto

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1976

Meinen Eltern
und
meiner Frau
gewidmet

Inhalt

1.	Einleitung.....	1
2.	Theorie der Phononpolaritonen.....	9
2.1.	Klassische Behandlung.....	9
2.2.	Quantenmechanische Behandlung.....	10
2.3.	Dispersion der Phononpolaritonen.....	12
2.3.1.	Isotrope Kristalle.....	12
2.3.2.	Mehratomige einachsige Kristalle.....	19
2.4.	Die Dämpfung von Phononpolaritonen.....	25
2.5.	Die Untersuchung von Phononpolaritonen durch Infrarotreflexion.....	28
3.	Theorie der Oberflächen-Phononpolaritonen....	44
3.1.	Isotrope Kristalle.....	46
3.1.1.	Brewster-und Fanowellen.....	46
3.1.2.	Zenneckwellen.....	54
3.2.	Einachsige Kristalle.....	57
3.2.1.	Oberflächenwellen mit gemischter Polarisation.....	57
3.2.2.	Transversal-magnetisch polarisierte Ober- flächenwellen.....	63
3.2.2.1.	Ordentliche Oberflächenwellen.....	63
3.2.2.2.	Außerordentliche Oberflächenwellen.....	64
3.3.	Pseudo-Oberflächenwellen und ATR-Spektren....	69
3.3.1.	Vielschichtreflexionsformeln.....	73
3.4.	Dispersion der Oberflächen-Phononpolaritonen an allgemeinen Schnitten einachsiger Kristalle.....	79
3.5.	Der Einfluß der Dämpfung und der experimen- tellen ATR-Anordnung auf die Dispersion von Oberflächen-Phononpolaritonen.....	82

3.5.1.	Dispersionsrelationen.....	83
3.5.2.	Virtuelle Elementaranregungen.....	87
4.	Experimentelles.....	92
4.1.	Die Spektrographen.....	92
4.2.	Der ATR-Zusatz.....	93
4.3.	Die Durchführung der Messungen.....	95
4.4.	Auswertung der Spektren, Meßgenauigkeit und Meßbereich.....	97
5.	Ergebnisse.....	101
5.1.	Untersuchungen an α -Quarz.....	101
5.1.1.	Das Spektrum der langwelligen Phononen von α -Quarz.....	101
5.1.2.	Die Dispersion der außerordentlichen Pho- nonpolaritonen an allgemeinen Kristall- schnitten.....	102
5.1.3.	Die Dispersion von Phononpolaritonen bei Berücksichtigung der Dämpfung.....	115
5.1.4.	Die Dispersion transversal magnetisch polarisierter Oberflächen-Phononpolaritonen bei Berücksichtigung der Dämpfung.....	133
5.1.5.	Oberflächen-Phononpolaritonen mit gemisch- ter Polarisierung und Pseudo-Oberflächen- wellen.....	156
5.2.	Zur Zuordnung der optischen Phononen von Lithiumniobat (LiNbO_3).....	168
6.	Zusammenfassung.....	176
	Literaturverzeichnis.....	181

1. Einleitung

Den Begriff Polariton prägte Hopfield /1/ im Rahmen einer quantenmechanischen Theorie der Exzitonen. Als Polaritonen werden dort die Quanten einer Polarisationswelle im Festkörper bezeichnet, die z.B. bei der Ausbreitung von Exzitonen, Plasmonen oder langwelligen optischen Phononen entsteht. Diese polaren Wellen koppeln in der Mitte der ersten Brillouinzone mit den Quanten des elektromagnetischen Feldes, den Photonen. In der heutigen Bezeichnungsweise werden diese gemischten Zustände als Polaritonen bezeichnet und je nach Art der Kopplung als Exzitonpolaritonen, Plasmonpolaritonen oder Phononpolaritonen spezifiziert.

Gemischt mechanische und elektromagnetische Elementaranregungen für den Fall der Kopplung langwelliger optischer Phononen mit Photonen (Phononpolaritonen) wurden bereits einige Jahre vor der Arbeit von Hopfield durch Huang /2,3/ theoretisch behandelt. Der erste experimentelle Nachweis von Phononpolaritonen gelang Henry und Hopfield /4/ 1965 am GaP durch Ramanmessungen. In den folgenden Jahren entwickelte sich die Laser-Ramanspektroskopie zur üblichen Methode für die Untersuchung von Polaritonen. Die Möglichkeiten der experimentellen Untersuchung von Polaritonen in der Ramanspektroskopie werden z.B. ausführlich in den Arbeiten von Brandmüller und Schrötter /5/ oder von Claus, Merten und Brandmüller /6/ behandelt.

Die Ramanmessungen an Phononpolaritonen dienten vornehmlich dazu, eine möglichst genaue Zuordnung der optischen Phononen von Kristallen zu erhalten, da die Kenntnis der Frequenzen der optischen Phononen Aussagen über die optischen Eigenschaften der Kristalle im infraroten Spektralbereich

ermöglicht. Claus, Borstel, Wiesendanger und Steffan /7/ konnten z.B. das Phononenspektrum von LiNbO_3 fast vollständig zuordnen, wobei sich für die Zuordnung die Untersuchung der Richtungsdispersion von außerordentlichen Phononpolaritonen als besonders nützlich erwies. LiNbO_3 ist neben α -Quarz, LiJO_3 und KNbO_3 einer der wenigen mehratomigen Kristalle, für die die Frequenzen der optischen Phononen einigermaßen gut bekannt sind.

Eine alternative Methode zur Untersuchung der optischen Eigenschaften von Kristallen im infraroten Spektralbereich ist die Messung von Reflexionsspektren (siehe z.B. Bell /8/). Bereits seit Ende des letzten Jahrhunderts ist bekannt, daß z.B. α -Quarz in bestimmten Spektralbereichen elektromagnetische Strahlung reflektiert (Rubens und Nichols 1897 /9/). Die Kenntnis dieser Reststrahlenbanden ermöglicht eine Berechnung der komplexen Dielektrizitätsfunktion durch eine Kramers-Kronig-Analyse /10,11/ bzw. durch eine Anpassung der experimentell ermittelten Reflexionsdaten mit einem Satz unabhängiger harmonischer Oszillatoren (siehe z.B. Ziman /12/). Diese mathematischen Methoden erfordern die Kenntnis der Reflexionsdaten in einem Frequenzbereich von null bis unendlich. Da jedoch die Messung von Reflexionsspektren nur in einem begrenzten Spektralbereich möglich ist, muß eine Extrapolation zur Frequenz null bzw. unendlich vorgenommen werden. Dies schränkt die Genauigkeit dieser Methoden erheblich ein.

Falge, Otto und Sohler /13/ konnten zeigen, daß mit der Methode der verminderten Totalreflexion (ATR = attenuated total reflection) eine direkte experimentelle Bestimmung der Dispersionskurven von Phononpolaritonen und der Frequenzen von polaren Phononen möglich ist. Diese Methode

ist vor allem für die Untersuchung Raman-inaktiver polarer Phononen von Bedeutung.

Von Falge, Otto und Sohler /13,14/ wurden ATR-Messungen an Hauptschnitten einachsiger Kristalle durchgeführt. Es konnte damit die Betragsdispersion von ordentlichen und außerordentlichen Phononpolaritonen bestimmt werden. Die Untersuchung der Richtungsdispersion von außerordentlichen Phononpolaritonen erfordert Kristallschnitte, bei denen die optische Achse einen von 0° und 90° verschiedenen Winkel mit der Oberfläche einschließt. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß die Methode von Falge et al. /13/ auch geeignet ist, die Richtungsdispersion außerordentlicher Phononpolaritonen zu untersuchen. Insbesondere ist es damit auch möglich, die Richtungsdispersion Raman-inaktiver polarer Phononen experimentell zu bestimmen (siehe auch Falge, Schuller, Borstel /15/).

In bisher durchgeführten Infrarot- und Ramanmessungen an Phononpolaritonen wurde die Dispersion außerhalb der Reststrahlenbanden untersucht, wo die Dämpfung der Moden sehr klein und deshalb vernachlässigbar ist. Während in Frequenzbereichen geringer Dämpfung theoretische und experimentelle Dispersionskurven sehr gut übereinstimmen, ist das Verhalten der Dispersion in Bereichen starker Dämpfung noch unklar. Starke Dämpfung tritt vor allem innerhalb des Frequenzbereiches der Reststrahlenbanden auf. Eine theoretische Behandlung der Polaritonendispersion in diesen Frequenzbereichen ergibt z.B. bei rein räumlicher Dämpfung Dispersionskurven, die Umkehrpunkte und innerhalb der Reststrahlenbanden rückläufige Zweige aufweisen (Merten und Borstel /16/). Durch Ramanstreuung konnten solche Umkehrpunkte und rückläufige Zweige bisher nicht

nachgewiesen werden. Die Ursache dafür ist der sehr kleine Streuquerschnitt dieser Moden auf Grund der starken Dämpfung. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß mit der ATR-Methode ein Nachweis dieser gedämpften Phononpolaritonen möglich ist. An α -Quarz konnten umkehrende Dispersionskurven innerhalb der Reststrahlenbanden erstmals im Experiment beobachtet werden (Schuller, Falge, Borstel /17/). Die theoretischen Dispersionskurven können einer dreidimensionalen Darstellung der Reflexion in Abhängigkeit von der Frequenz und vom Wellenvektor entnommen werden. Es erweist sich, daß die experimentelle Anordnung, die zur Anregung der gedämpften Phononpolaritonen verwendet wird, Einfluß auf den Verlauf der Dispersionskurven ausübt. Messungen mit ATR-Kristallen verschiedener Brechungsindizes liefern z.B. unterschiedliche Dispersionskurven.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden an einachsigen Kristallen ordentliche Phononpolaritonen untersucht, die sich in der isotropen Ebene senkrecht zur optischen Achse und in einer Ebene parallel zur optischen Achse ausbreiten. Bei Berücksichtigung der Dämpfung erhält man unterschiedliche Dispersionskurven für die erwähnten Phononpolaritonen. Messungen an α -Quarz zeigen, daß dieser unterschiedliche Verlauf innerhalb der Reststrahlenbanden besonders ausgeprägt ist.

Neben den erwähnten Phononpolaritonen, die sich im Volumen ausbreiten, existieren an halbbunendlichen Kristallen an die Oberfläche gebundene gemischt mechanische und elektromagnetische Elementaranregungen, die Oberflächen-Phononpolaritonen. In einer klassischen Beschreibung stellen diese Moden inhomogene Wellen dar, die sich entlang der Oberfläche ausbreiten, und deren Amplitude senkrecht zur Oberfläche exponentiell abfällt. Theoretische Arbeiten über elektromagnetische Oberflächenwellen am Anfang dieses Jahrhunderts von Cohn /18/, Uller /19/, Zenneck /20/ und

Sommerfeld /21/ beschäftigten sich mit der Ausbreitung von Radiowellen entlang der Erdoberfläche. Fano /22/ behandelte erstmals optische Oberflächenwellen.

Die erste optische Messung von Oberflächenwellen gelang Otto /23/ mit dem Nachweis von Oberflächen-Plasmonpolaritonen durch eine modifizierte ATR-Methode. Oberflächen-Phononpolaritonen wurden erstmals von Marschall und Fischer /24/ am kubischen GaP untersucht. Die folgenden zahlreichen experimentellen Arbeiten über Oberflächen-Phononpolaritonen an halbunendlichen Kristallen /25-40/ wurden ausschließlich mit der ATR-Methode durchgeführt. In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Chen, Burstein und Mills /41/ wird gezeigt, daß der Nachweis von Oberflächen-Phononpolaritonen an halbunendlichen Kristallen durch Ramanstreuung nicht möglich ist. Lediglich an endlichen Kristallen, z.B. an dünnen Schichten und kleinen Kugeln, konnten Oberflächen-Phononpolaritonen durch Ramanmessungen beobachtet werden (Scott und Damen /42/, Evans, Ushioda und McMullen /43/). Lagois und Fischer /44/ berichteten kürzlich über die Messung von Oberflächen-Exzitonpolaritonen mit der ATR-Methode.

Die Eigenschaften von ordentlichen und außerordentlichen Oberflächen-Phononpolaritonen an Hauptschnitten einachsiger Kristalle wurden ausführlich von Falge, Borstel und Otto /32/ diskutiert. Insbesondere konnten diese Autoren die theoretisch geforderte Existenz von virtuell angeregten Oberflächen-Phononpolaritonen experimentell bestätigen. Ebenso gelang der Nachweis von verallgemeinerten Oberflächen-Phononpolaritonen an α -Quarz. All diese erwähnten Untersuchungen beschränkten sich auf transversal magnetisch polarisierte Oberflächenwellen, die nur für spezielle Orientierungen der optischen Achse existieren.

Theoretische Arbeiten von Wallis, Brion, Burstein und Hartstein /45/ sowie von Lyubimov und Sannikov /46/ zeigen, daß bei beliebiger Orientierung der optischen Achse gemischt polarisierte Oberflächen-Phononpolaritonen auftreten. In einer klassischen Beschreibung kann diese Art von Oberflächenwellen innerhalb des Kristalls nicht mehr durch eine einzige Welle dargestellt werden, sondern besteht aus einer Superposition zweier Wellen unterschiedlicher Polarisierung. Für diesen Fall kann eine Dispersionsrelation in harmonischer Näherung nur implizit angegeben werden. Am Beispiel von α -Quarz wurden im Rahmen dieser Arbeit die Dispersionskurven solcher gemischt polarisierter Oberflächen-Phononpolaritonen berechnet und mit der ATR-Methode gemessen (siehe auch Schuller, Borstel und Falge /47/). Es treten in diesem Fall zusätzliche Dispersionszweige und Pseudo-Oberflächenwellen auf.

Pseudo-Oberflächenwellen sind dadurch charakterisiert, daß sich ein Teil der gemischt polarisierten Oberflächenwellen in das Innere des Kristalls ausbreitet. Es tritt dadurch das Problem des Energieverlustes innerhalb des Kristalls auf, das auch bei der Dämpfung von Oberflächenwellen eine Rolle spielt. Eine Theorie in harmonischer Näherung, die nur Zustände mit unendlicher Lebensdauer oder Normalmoden eines Systems betrachtet, ist bei Pseudo-Oberflächenwellen und gedämpften Oberflächenwellen nicht mehr anwendbar. Die mit dieser Theorie abgeleiteten Dispersionsrelationen sind für diese Art von Moden nicht mehr gültig.

Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt, daß die Minima einer dreidimensionalen Darstellung der Reflexion der ATR-Anordnung die Dispersion von Oberflächenpolaritonen auch bei auftretendem Energieverlust zu beschreiben

vermögen. Diese Art der Berechnung von Dispersionskurven bringt den Vorteil mit sich, daß bei Verwendung einer komplexen Dielektrizitätsfunktion sowohl die Dämpfung als auch der Einfluß der experimentellen Anordnung mit berücksichtigt wird.

Mit dieser Methode wurden in der vorliegenden Arbeit die Dispersionskurven von Pseudo-Oberflächenwellen an einem 45° -Schnitt von α -Quarz berechnet, sowie der Einfluß der Dämpfung auf die Dispersion von transversal magnetisch polarisierten Oberflächen-Phononpolaritonen an zwei Hauptschnitten von α -Quarz untersucht.

Ohne Berücksichtigung der Dämpfung existieren Oberflächen-Phononpolaritonen nur in Frequenzbereichen mit negativer Dielektrizitätsfunktion (siehe z.B. Borstel, Falge, Otto /48/). Bisher durchgeführte Messungen wurden nur in diesen Frequenzbereichen vorgenommen. Wird die Dämpfung berücksichtigt, dann existieren Oberflächen-Phononpolaritonen auch außerhalb der Reststrahlenbanden (siehe z.B. Otto /49/). Zusätzlich treten bei gedämpften Oberflächenwellen, ähnlich wie bei den Phononpolaritonen, Dispersionszweige mit Umkehrpunkten und rückläufigen Zweigen auf.

Dispersionskurven von Oberflächen-Phononpolaritonen außerhalb der Reststrahlenbanden und rückläufige Zweige konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmals experimentell beobachtet werden (siehe auch Schuller, Falge, Borstel /50,51,52/). Ähnlich wie bei Phononpolaritonen hat die experimentelle Anordnung und die Durchführung des Experiments einen Einfluß auf den Verlauf der Dispersionskurven gedämpfter Oberflächen-Phononpolaritonen.

Im folgenden wird ein Überblick über die Theorie der Phononpolaritonen und Oberflächen-Phononpolaritonen gegeben. Besonders ausführlich wird auf die Nachweismethoden der genannten Elementaranregungen im Infrarotexperiment eingegangen. Der Beschreibung der verwendeten experimentellen Anordnung schließen sich Untersuchungen über die Richtungsdispersion außerordentlicher Phononpolaritonen, die Dämpfung von Phononpolaritonen und Oberflächen-Phononpolaritonen, sowie Untersuchungen über Oberflächen-Phononpolaritonen gemischter Polarisierung an.

Als Anwendungsbeispiel der Richtungsdispersion außerordentlicher Phononen auf Zuordnungsfragen werden schließlich Messungen an LiNbO_3 diskutiert (Schuller, Claus, Falge, Borstel /53/).

2. Theorie der Phononpolaritonen

2.1. Klassische Behandlung

Polare Gitterschwingungen bewirken in einem Idealkristall eine makroskopische Polarisation $\vec{P}$, die sich auf Grund der Translationssymmetrie des Gitters in Form einer ebenen Welle ausbreitet /54/. Für einen beliebigen Kristall mit n polaren Gitterschwingungen kann in einer makroskopischen phänomenologischen Theorie diese Polarisation durch die Beziehung

$$\vec{P} = B_{21} \vec{Q} + B_{22} \vec{E} \quad (1)$$

beschrieben werden /6/. Der erste Term in Gl.(1) charakterisiert die Verschiebungspolarisation, die durch die mechanischen Auslenkungen Q_j ($j=1, \dots, n$) der Teilgitter entsteht. Zusätzlich tritt in Gl.(1) ein makroskopisches elektrisches Feld $\vec{E}$ auf. Im Frequenzbereich der Gitterschwingungen ist deshalb eine Kopplung der polaren Gitterwellen mit elektromagnetischen Wellen möglich, die in einem nichtmagnetischen Dielektrikum eine Polarisation

$$\vec{P} = \frac{1}{4\pi} (\underline{\underline{\epsilon}} - 1) \vec{E} \quad (2)$$

erzeugen (z.B. /55/). In diesen Bereichen der Kopplung beider Wellen kann die Dispersion $\omega = \omega(\vec{k})$ ($\vec{k}$: Wellenvektor) der polaren Gitterwellen bei bekanntem Dielektrizitätstensor klassisch durch die Maxwell'schen Gleichungen beschrieben werden. Die Komponenten von $\underline{\underline{\epsilon}}$ sind im allgemeinen abhängig von der Frequenz ω und dem Wellenvektor $\vec{k}$.

Da die Wellenlängen elektromagnetischer Wellen im infraroten bis ultravioletten Spektralbereich groß gegenüber den Gitterkonstanten von Kristallen sind, beschränkt sich diese Betrachtungsweise im Rahmen der klassischen Gitterdynamik /56/ auf die Mitte der ersten Brillouinzone bei $|\vec{k}| \approx 0$. Die Beschränkung auf den Grenzfall $|\vec{k}| \rightarrow 0$ bewirkt eine Vereinfachung der Theorie. Einmal kann die $\vec{k}$ -Abhängigkeit von $\underline{\epsilon}$ vernachlässigt werden⁺, zum anderen reduziert sich die Wellengleichung der Quasinormalkoordinaten Q_i auf die Oszillorgleichung /6/

$$\ddot{\vec{Q}} = B_{11} \vec{Q} + B_{12} \vec{E}. \quad (3)$$

In den Matrizen B_{ik} ($i, k = 1, 2$) in Gl. (1) und (3) sind u.a. die Oszillatorstärken und die Symmetrieeigenschaften der polaren Gitterschwingungen enthalten. Bei besonders einfachen Kristallen mit hoher Symmetrie (z.B. NaCl) können die Koeffizienten von B_{ik} durch mikroskopische Größen bestimmt werden, z.B. durch die Polarisierbarkeit der Ionen und die effektive Ionenladung /3/. Für mehratomige Kristalle läßt sich nach dem bisherigen Stand der Theorien eine solche mikroskopische Berechnung nicht mehr durchführen. Es ist jedoch möglich, die Matrizen B_{ik} durch meßbare makroskopische Größen darzustellen, z.B. durch die Eigenfrequenzen der polaren Gitterwellen.

2.2. Quantenmechanische Behandlung

Die klassische Beschreibung der polaren Gitterwellen durch die Maxwell'schen Gleichungen erlaubt bei bekannter Dielektrizitätsfunktion $\epsilon(\omega)$ eine vollständige Bestimmung der

⁺ Ebenso kann der Einfluß der optischen Aktivität in diesem Wellenvektorbereich vernachlässigt werden /57/.

Dispersion im $(\omega, \vec{k})$ -Diagramm. Eine Kopplung der polaren Gitterwelle mit der elektromagnetischen Welle kann im klassischen Bild jedoch nur im angeregten Zustand verstanden werden. Der Prozeß der Absorption im Grundzustand, d.h. die Vernichtung eines Photons und gleichzeitige Erzeugung eines polaren Phonons kann nur mit quantenmechanischen Methoden erklärt werden /1/. Hier wurde bereits impliziert, daß Gitterwellen als Quasiteilchen oder Elementaranregungen quantisiert werden können. Dies ist möglich, solange die Gitterwelle keine Dämpfung erfährt, also unendliche Lebensdauer besitzt /54/. Sobald eine Dämpfung auftritt, zerfallen die Quasiteilchen in einem endlichen Zeitraum, d.h. sie müssen als virtuelle Zustände angesehen werden /52/. Das Verhalten solcher virtuellen Zustände wird in dieser Arbeit am Beispiel von gedämpften Oberflächenwellen an halbbunendlichen Kristallen noch ausführlich diskutiert.

Phononen und andere Elementaranregungen in Festkörpern, wie z.B. Plasmonen, Magnonen oder Exzitonen, besitzen Eigenschaften von Bosonen /54/ und können deshalb in Wechselwirkung mit den Quanten des Strahlungsfeldes, den Photonen, treten. Man charakterisiert solche gemischten Zustände allgemein mit dem Begriff Polariton und spricht dann von Phononpolaritonen, Plasmonpolaritonen oder Magnonpolaritonen, je nach Art der Elementaranregung, die mit dem Photon koppelt /6/.

In der Quantentheorie werden Phononpolaritonen durch einen Hamiltonoperator charakterisiert, der aus Termen besteht, die das Photonen- und Phononenfeld und die Wechselwirkung von beiden beschreiben. Für ein isotropes Dielektrikum mit einem polaren Phonon der Frequenz ω_0 hat $\mathcal{H}$ die Form /1/:

$$\mathcal{H} = \sum_{k,\lambda} \left\{ c k \left(a_{k\lambda}^+ a_{k\lambda} + \frac{1}{2} \right) + \omega_0 (1 + 4\pi\beta)^{\frac{1}{2}} \left(b_{k\lambda}^+ b_{k\lambda} - \frac{1}{2} \right) \right. \\ \left. + i \left[\pi c k \beta \omega_0 / (1 + 4\pi\beta)^{\frac{1}{2}} \right] \left(a_{k\lambda}^+ b_{k\lambda} - a_{k\lambda} b_{k\lambda}^+ - a_{-k\lambda} b_{k\lambda} + a_{-k\lambda}^+ b_{k\lambda}^+ \right) \right\}. \quad (4)$$

a^+ , b^+ sind die Erzeugungsoperatoren der Photonen bzw. Phononen; $\beta = \frac{\chi}{\omega_m}$, wobei χ für ein Polariton der Frequenz ω_k eine Konstante darstellt, vergleichbar mit den Elementen von B_{ik} in 2.1. Die Anwendung von Gl. (4) auf die Eigenfunktionen der langwelligen polaren Phononen - in einem unendlichen periodischen Gitter sind diese Eigenfunktionen nach dem Bloch'schen Theorem ebene Wellen der Form $\exp(i(\vec{k}\vec{r} - \omega t))$ /54/ - ergibt eine Dispersionsrelation, wie sie auch die Maxwell'schen Gleichungen liefern.

Im folgenden werden die Dispersionsrelationen der Phononpolaritonen für isotrope und einachsige Kristalle diskutiert. Es wird die klassische Behandlung durch die Maxwell'schen Gleichungen verwendet, um auch für mehratomige Kristalle die Dispersionskurven quantitativ berechnen zu können.

2.3. Dispersion der Phononpolaritonen

2.3.1. Isotrope Kristalle

Eine makroskopische Theorie der Phononpolaritonen von zweiatomigen kubischen Kristallen wurde erstmals von Huang /2,3/ formuliert. Erweiterungen dieser Theorie auf mehratomige, kubische und anisotrope Kristalle erfolgten von Barker /58/, Merten /59/ und Loudon /60/. Zusammenfassende Darstellungen

sind in /6,61-67/ zu finden. Eine mikroskopische Behandlung der Theorie von Huang mit Methoden der Quantentheorie stellt die Arbeit von Pick dar /63/.

Die Diskussion der Dispersionskurven der Phononpolaritonen beschränkt sich im folgenden auf nichtmagnetische dielektrische Kristalle. Magnetische Kristalle zeigen zusätzliche Effekte, die z.B. in /61/ behandelt werden. Ferner wird in 2.3. jegliche Dämpfung vernachlässigt.

Wie bereits erwähnt wurde, wird die Dispersion der Phononpolaritonen klassisch durch die Maxwell'schen Gleichungen beschrieben. Für nichtmagnetische (Permeabilität $\mu=1$) dielektrische Kristalle (Stromdichte $\vec{j} = 0$, Ladungsdichte $\varrho = 0$) haben sie die Form:

$$\operatorname{div} \vec{D} = 0, \quad (5a)$$

$$\operatorname{div} \vec{H} = 0, \quad (5b)$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \quad (5c)$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}. \quad (5d)$$

Der Vektor $\vec{D}$ bezeichnet die dielektrische Verschiebung, für die bei Vernachlässigung der optischen Aktivität

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} = \epsilon \vec{E} \quad (6)$$

gilt. Die Dielektrizitätsfunktion ϵ ist für isotrope Kristalle eine skalare von der Frequenz ω abhängige Funktion.

Da in isotropen Kristallen die Phononen nur rein transversal oder rein longitudinal sein können, tritt eine

Kopplung mit elektromagnetischen Wellen nur bei transversalen Phononen auf.

In einem isotropen Idealkristall sind Phononen und Photonen ebene Wellen, d.h. es gilt für die Polaritonen

$$\vec{k} \cdot \vec{E} = 0. \quad (7)$$

Gl.(7) ergibt zusammen mit Gl.(5c) die Dispersion der Phononpolaritonen

$$\frac{k_c^2}{\omega^2} = \epsilon(\omega). \quad (8)$$

Die Gittergleichungen (1) und (3) vereinfachen sich für zweiatomige isotrope Kristalle zu /2/

$$\vec{P} = b_{21} \vec{Q} + b_{22} \vec{E} \quad (9)$$

$$\ddot{\vec{Q}} = b_{11} \vec{Q} + b_{12} \vec{E}. \quad (10)$$

Die Koeffizienten b_{ik} in Gl.(9) und (10) sind skalare Größen; die Quasinormalkoordinate $\vec{Q}$ ist ein dreidimensionaler Vektor mit

$$\vec{Q} = \sqrt{\frac{\mu}{V}} \vec{u} \quad (11)$$

μ bedeutet die reduzierte Masse, V das Volumen der Elementarzelle. $\vec{u}$ bezeichnet die relative Auslenkung der entgegengesetzt geladenen starren Teilgitter.

Eine phänomenologische Interpretation der Koeffizienten b_{ij} ($ij = 1, 2$) erhält man mit einem Lösungsansatz $\vec{Q} \sim \exp(i\omega t)$ für die Quasinormalkoordinaten. Es gilt

$$\vec{P} = \left(b_{22} + \frac{b_{12} b_{21}}{-b_{11} - \omega^2} \right) \vec{E}. \quad (12)$$

Aus der Elektrodynamik ist für die dielektrische Verschiebung $\vec{D}$ die Beziehung

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} \quad (6)$$

bekannt. Ein Gleichsetzen von Gl. (6) und (12) liefert die Dispersionsformel

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi b_{22} + \frac{4\pi b_{12} b_{21}}{-b_{11} - \omega^2}. \quad (13)$$

Die dynamische Dielektrizitätsfunktion ist durch den Ausdruck /68/

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_T}\right)^2} \quad (14)$$

gegeben. ω_T ist die Frequenz des transversalen optischen Phons, ϵ_0 die statische Dielektrizitätskonstante, ϵ_{∞} die hochfrequente Dielektrizitätskonstante. Ein Vergleich der Formeln (13) und (14) liefert für die Koeffizienten b_{ij}

$$b_{11} = -\omega_T^2, \quad b_{12} = b_{21} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{4\pi}} \omega_T, \quad b_{22} = \frac{\epsilon_{\infty} - 1}{4\pi}.$$

Die Gleichheit von b_{12} und b_{21} kann z.B. durch einen Energiekreisprozeß bewiesen werden /3/.

Mit den Werten für b_{ik} und Gl. (8) ergibt sich für die Dispersion der Phononpolaritonen

$$\frac{k^2 c^2}{\omega^2} = \epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\omega_T^2 - \omega^2} \omega_T^2. \quad (15)$$

Man sieht aus Gl.(15), daß für $\omega = \omega_T$ ein Pol auftritt, d.h. k wird unendlich. In diesem Fall verschwindet der elektromagnetische Anteil in der Energie der Phononpolaritonen; die Gitterwelle ist rein mechanisch. Im Rahmen der elastischen Theorie bedeutet $k \rightarrow \infty$ jedoch immer noch den Grenzfall $k \rightarrow 0$.

$\epsilon(\omega)$ kann sowohl negative, als auch positive Werte annehmen. Für negative $\epsilon(\omega)$ liefert die Dispersionsrelation (15) keine reellen Lösungen, d.h. in diesen Frequenzbereichen ist eine Ausbreitung von Polaritonen nicht möglich. Für Frequenzbereiche, in denen die Dielektrizitätsfunktion negativ ist, wird elektromagnetische Strahlung am Kristall-bei Vernachlässigung der Dämpfung-vollständig reflektiert. Die auftretenden Reflexionsbanden werden Reststrahlenbanden genannt /69/. Gilt

$\epsilon(\omega) = 0$, dann folgt aus den Maxwell'schen Gleichungen (5) $\vec{k} \parallel \vec{E}$ und aus Gl.(9) und (10) $\vec{k} \parallel \vec{Q}$. Das bedeutet, daß für longitudinale Phononen eine Nullstelle der Dielektrizitätsfunktion vorliegt. Longitudinale Phononen können nicht mit transversalen elektromagnetischen Wellen koppeln, so daß keine Betragsdispersion auftritt. Aus der Bedingung $\epsilon(\omega) = 0$ ergibt sich mit Gl.(14)

$$\omega_L^2 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \omega_T^2 \quad (16)$$

(Lyddane, Sachs, Teller-Relation /70/). ω_L bezeichnet die Frequenz des longitudinalen Phonons.

In Abb. 1 ist der Verlauf von $\epsilon(\omega)$ und die Dispersion der Phononpolaritonen für einen zweiatomigen kubischen Ionenkristall qualitativ dargestellt.

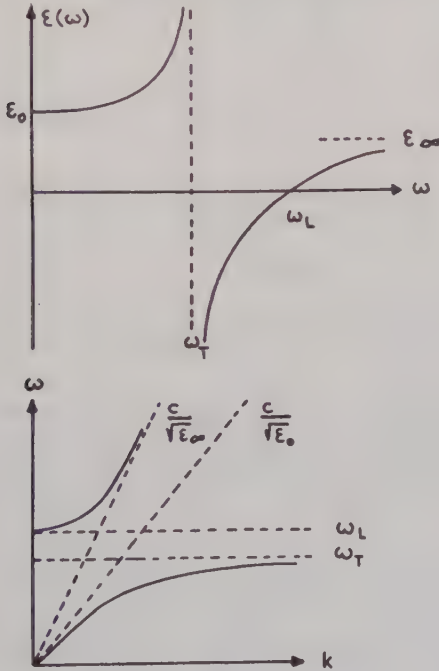


Abb. 1

Qualitativer Verlauf der Dielektrizitätsfunktion $\epsilon(\omega)$ und der Dispersion der Phononpolaritonen für einen zweiatomigen kubischen Kristall bei Vernachlässigung der Dämpfung.

Die Erweiterung der Theorie von Huang auf mehratomige kubische Kristalle mit n polaren Gitterschwingungen bringt keine grundsätzlichen Änderungen. An Stelle des einen Poles in Gl. (14) treten mehrere Pole auf, die den Eigenfrequenzen der transversalen Gitterschwingungen entsprechen. Dies führt im $(\omega, \vec{k})$ -Diagramm zu mehreren Dispersionszweigen (Abb. 2).

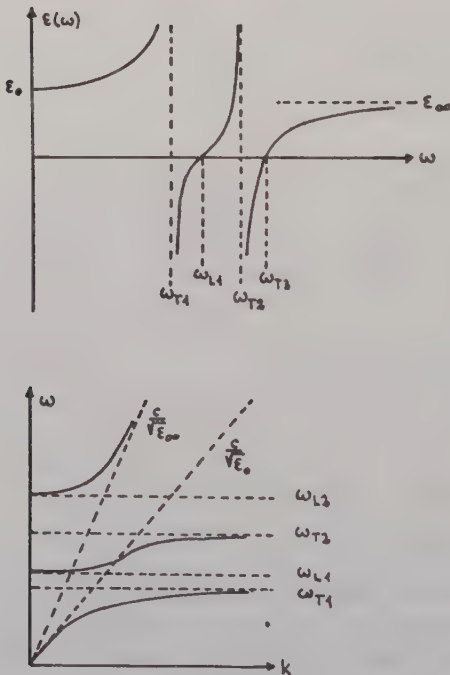


Abb. 2.

Qualitativer Verlauf von $\epsilon(\omega)$ und die Dispersion der Phononpolaritonen für einen kubischen Kristall mit 2 polaren Phononen.

Bei n polaren Phononen sind die Gleichungen (9) und (10) für jede Mode anzusetzen. $\epsilon(\omega)$ wird dann durch ein Produkt mit

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \prod_{j=1}^n \frac{[\omega_{Lj}^2 - \omega^2]}{[\omega_{Tj}^2 - \omega^2]} \quad (17)$$

bestimmt [71]. Die LST-Relation (16) erweitert sich entsprechend auf den Ausdruck

$$\prod_{j=1}^n \omega_{Lj}^2 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_{\infty}} \prod_{j=1}^n \omega_{Tj}^2. \quad (18)$$

2.3.2. Mehratomige einachsige Kristalle

Bei einachsigen Kristallen ist $\epsilon(\omega)$ keine skalare Funktion mehr, sondern ein polarer symmetrischer Tensor zweiter Stufe, der bei beliebiger Orientierung der optischen Achse die Form

$$\underline{\underline{\epsilon}} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{xy} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{xz} & \epsilon_{yz} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (19)$$

besitzt.

Die Richtung des Wellenvektors $\vec{k}$ der Phononpolaritonen wird in der folgenden Betrachtung als raumfest angenommen. In der geometrischen Anordnung von Abb.3 verläuft $\vec{k}$ parallel zur $\hat{z}$ -Richtung.

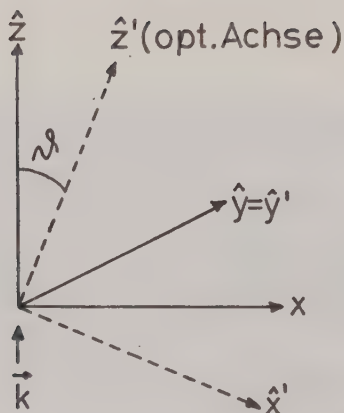


Abb. 3

Geometrie zur Untersuchung von Phononpolaritonen in einachsigen Kristallen.

Die Achsen $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ stellen ein raumfestes Koordinatensystem innerhalb des Kristalls dar (Abb. 3). In dem orthogonalen Koordinatensystem $\hat{x}', \hat{y}', \hat{z}'$ verläuft die optische Achse parallel zu $\hat{z}'$. Im System B' besitzt der Dielektrizitätstensor $\underline{\epsilon}'$ Diagonalform mit $\epsilon'_{xx} = \epsilon_{\perp}$, $\epsilon'_{yy} = \epsilon_{\perp}$ und $\epsilon'_{zz} = \epsilon_{\parallel}$ ($\epsilon'_{xy} = \epsilon'_{xz} = \epsilon'_{yz} = \epsilon'_{yx} = \epsilon'_{zx} = \epsilon'_{zy} = 0$). ($\perp, \parallel$ bezieht sich auf die optische Achse $\hat{z}'$). Die folgende Betrachtung läßt sich ohne Schwierigkeiten auch auf zweiachsige Kristalle anwenden, wenn man drei verschiedene Elemente $\epsilon'_{xx}, \epsilon'_{yy}, \epsilon'_{zz}$ in $\underline{\epsilon}'$ zuläßt. Eine Ausnahme bilden monokline und triklone Kristalle wegen frequenzabhängiger Achsenrichtungen.

Das orthonormale Basissystem $B(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ läßt sich durch eine lineare Transformation $\mathcal{T}$ in das System $B'(\hat{x}', \hat{y}', \hat{z}')$ überführen

$$\mathcal{T}: B \rightarrow B', \quad \mathcal{T}^*: B' \rightarrow B.$$

Aus den Maxwell'schen Gleichungen in 2.3.1. erhält man mit der Anordnung in Abb.3 die Grundgleichung der Kristalloptik, die im Basissystem B' die Form /55/

$$\vec{D}' = \frac{c^2}{\omega^2} [(\vec{k}' \cdot \vec{k}') \vec{E}' - (\vec{k}' \cdot \vec{E}') \vec{k}'] \quad (20)$$

aufweist.

Aus Gl.(20) und der Beziehung $\vec{D}' = \underline{\underline{\epsilon}}' \vec{E}'$ folgt

$$\begin{bmatrix} k_y'^2 + k_z'^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_x' & -k_x' k_y' & -k_x' k_z' \\ -k_x' k_y' & k_x'^2 + k_z'^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_y' & -k_y' k_z' \\ -k_x' k_z' & -k_y' k_z' & k_x'^2 + k_y'^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_z' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x' \\ E_y' \\ E_z' \end{bmatrix} = 0. \quad (21)$$

Das Gleichungssystem (21) hat nur eine nichttriviale Lösung, wenn die Determinante null wird. Aus dieser Bedingung ergibt sich eine verallgemeinerte Fresnelgleichung mit /59/

$$F(k_x', k_y', k_z', \omega) \equiv \sum_{\alpha} \frac{\epsilon_{\alpha}' k_{\alpha}'^2}{n'^2 - \epsilon_{\alpha}'} = 0, \quad (22)$$

wobei $n'^2 = c^2 \vec{k}' \cdot \vec{k}' / \omega^2$ ist. Für den Index α gilt $\alpha = x, y, z$.

Im System B lautet Gl. (22)

$$F(k_x, k_y, k_z, \omega) \equiv \sum_{\alpha} \frac{\epsilon_{\alpha}' (\sum_{\beta} T_{\alpha\beta} k_{\beta})^2}{n^2 - \epsilon_{\alpha}'} = 0, \quad (23)$$

$T_{\alpha,\beta}$ bezeichnen die Elemente der Transformationsmatrix $\mathcal{T}$.

Die Eigenvektoren E_{α}' des elektrischen Feldes können durch die allgemeine Gleichung /72/

$$E_{\alpha}' = \frac{k_{\alpha}'}{k_{\beta}'} \frac{n^2 - \epsilon_{\beta}'}{n^2 - \epsilon_{\alpha}'} E_{\beta}' \quad (24)$$

bestimmt werden. E_{β}' kann hier als Normierungskonstante angesehen werden. Eine Kenntnis dieser Eigenvektoren ist z.B. wichtig für die Berechnung von Streuintensitäten bei Raman-Experimenten an Phononpolaritonen /66,73/.

Liegt die optische Achse in der $(\hat{x}, \hat{z})$ -Ebene (Abb.3), so ergibt sich für $\mathcal{T}$ die Matrix

$$\mathcal{T} = \begin{pmatrix} \cos \vartheta & 0 & -\sin \vartheta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \vartheta & 0 & \cos \vartheta \end{pmatrix}. \quad (25)$$

ϑ ist der Winkel zwischen optischer Achse $\hat{z}'$ und der raumfesten Achse $\hat{z}$. Der Dielektrizitätstensor im System

B' hat die Form:

$$\underline{\underline{\epsilon}} = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{pmatrix}. \quad (26)$$

Mit (23) und (25) reduziert sich die verallgemeinerte Fresnelgleichung (22) auf die zwei Bedingungen:

$$1. \quad n^2 - \epsilon_{\perp} = 0, \quad (27)$$

$$2. \quad n^2 - \frac{\epsilon_{\parallel} \epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel} \cos^2 \vartheta + \epsilon_{\perp} \sin^2 \vartheta} = 0, \quad (28)$$

$$\text{mit } n^2 = \frac{k^2 c^2}{\omega^2}.$$

Gl.(27) definiert die Dispersion der ordentlichen Phononpolaritonen, die wie im isotropen Kristall rein transversale Wellen darstellen. Sie sind unabhängig von ϑ . Die Dispersion der außerordentlichen Moden ist sowohl von der Frequenz als auch von der Orientierung der optischen Achse abhängig. Man nennt die Abhängigkeit vom Winkel ϑ in Gl.(28) Richtungsdispersion.

Außerordentliche Phononpolaritonen sind nur in zwei Orientierungen der optischen Achse transversale Wellen, in den übrigen Fällen weisen sie sowohl longitudinalen als auch transversalen Charakter auf. Für $\vartheta = 0$ folgt aus (28)

$$n^2 - \epsilon_{\perp} = 0,$$

d.h. in dieser Orientierung entarten die außerordentlichen Polaritonen mit den ordentlichen (27).

$\lambda = \frac{\pi}{2}$ führt zu transversalen Wellen mit der Dispersion

$$n^2 - \epsilon_{\parallel} = 0. \quad (29)$$

Die Eigenfrequenzen der außerordentlichen Phononen für $\lambda \neq 0 \neq \frac{\pi}{2}$ lassen sich aus der Beziehung

$$\epsilon_{\parallel} \cos^2 \lambda + \epsilon_{\perp} \sin^2 \lambda = 0 \quad (30)$$

bestimmen ($k \rightarrow \infty$ in Gl. (28)).

Der Verlauf von $\epsilon_{\perp}$ bzw. $\epsilon_{\parallel}$ läßt sich aus den Eigenfrequenzen der transversalen und longitudinalen Phononen berechnen. Es gilt wie bei mehratomigen isotropen Kristallen die verallgemeinerte Kurosawa-Gleichung

$$\epsilon_{\alpha}(\omega) = \epsilon_{\alpha\infty} \frac{\prod_{j=1}^{m_{\alpha}} (\omega_{\alpha j}^{L2} - \omega^2)}{\prod_{j=1}^{m_{\alpha}} (\omega_{\alpha j}^{T2} - \omega^2)} \quad (31)$$

mit

$$\prod_{j=1}^{m_{\alpha}} \omega_{\alpha j}^{L2} = \frac{\epsilon_{0\alpha}}{\epsilon_{\infty\alpha}} \prod_{j=1}^{m_{\alpha}} \omega_{\alpha j}^{T2}. \quad (32)$$

m_{α} bezeichnet die Anzahl der polaren Phononen, deren Wellenvektor parallel ($\alpha = \parallel$) bzw. senkrecht ($\alpha = \perp$) zur optischen Achse verläuft.

Neben der Untersuchung der Phononpolaritonen in den Hauptrichtungen einachsiger Kristalle, bietet die Richtungsdispersion ein weiteres wichtiges Hilfsmittel für die Zuordnung der optischen Phononen.

Die Möglichkeiten der Untersuchung der Richtungsdispersion in der Infrarotspektroskopie werden im Abschnitt 2.5. diskutiert.

2.4. Die Dämpfung von Phononpolaritonen

In der bisherigen Betrachtung wurden polare Gitterwellen behandelt, die keine Dämpfung im Kristall erfahren. Im Teilchenbild entspricht dies einer unendlichen Lebensdauer der Elementaranregung. Anharmonizitäten im Gitterpotential führen jedoch zu einer Dämpfung der Gitterwellen bzw. zu einer endlichen Lebensdauer der Quasiteilchen.

Zerfallende oder quasistationäre Zustände werden in der Quantentheorie durch komplexe Energieeigenwerte charakterisiert. Im klassischen Wellenbild entspricht dies einem komplexen Wellenvektor und komplexer Frequenz. Eine strenge Theorie der Dämpfung von Phononpolaritonen müßte alle auftretenden Dämpfungsmechanismen quantitativ berücksichtigen. Dies würde gerade bei mehratomigen Kristallen zu einer Vielzahl unbekannter Parameter führen, die eine erfolgreiche Berechnung von Dispersionskurven in Frage stellt.

Die Dämpfung der Phononpolaritonen kann sowohl über die elektrischen Größen $\vec{E}$ und $\vec{P}$, als auch über die mechanische Größe $\vec{Q}$ erfolgen. In ferroelektrischen Kristallen z.B. ist die elektrische Dämpfung von Bedeutung,

die durch Kopplung mit Debye-Relaxationen entsteht. Solche Dämpfungsmechanismen haben Effekte wie "soft-modes" zur Folge und werden z.B. in /75/ theoretisch behandelt.

Beschränkt man sich auf die rein mechanische Dämpfung über die Normalkoordinaten $\vec{Q}$, so kann diese in der Oszillatorgleichung (3) durch einen Dämpfungsterm $\chi_c \cdot \dot{\vec{Q}}_c$ berücksichtigt werden /3,16/. Diese phänomenologische Dämpfungskonstante χ_j beschreibt nur den Grad der Dämpfung, macht aber keine Aussagen über den Dämpfungsmechanismus, der tatsächlich stattfindet.

Eine Einführung des Dämpfungsgliedes hat zur Folge, daß die Dielektrizitätsfunktion $\epsilon(\omega)$ eine komplexe Größe wird. Mit der Näherung, daß die Dämpfungskonstanten der transversalen und longitudinalen Phononen frequenzunabhängig sind, gilt für $\tilde{\epsilon}(\omega)$ die erweiterte Kurosawa-Relation /74/

$$\tilde{\epsilon}_{\alpha}(\omega) = \epsilon_{1\alpha} + i\epsilon_{2\alpha} = \epsilon_{\alpha\infty} \prod_{j=1}^{m_{\alpha}} \frac{(|\tilde{\omega}_{\alpha L j}|^2 - i\tilde{\omega}_{\alpha L j} - \omega^2)}{(|\tilde{\omega}_{\alpha T j}|^2 - i\tilde{\omega}_{\alpha T j} - \omega^2)}. \quad (33)$$

$\tilde{\omega}_{\alpha L j}$ bzw. $\tilde{\omega}_{\alpha T j}$ bezeichnet die komplexen Eigenfrequenzen der Phononen in der Hauptrichtung α mit

$$\tilde{\omega}_{\alpha L j} = \omega_{\alpha L j} - \gamma_{\alpha L j} / 2, \quad (34)$$

bzw.

$$\tilde{\omega}_{\alpha T j} = \omega_{\alpha T j} - \gamma_{\alpha T j} / 2. \quad (35)$$

Die theoretische Behandlung der Dispersion von gedämpften Polaritonen führt zu einer Reihe von Schwierigkeiten. Für komplexes $\tilde{\epsilon}(\omega)$ spaltet z.B. die Dispersionsrelation der Phononpolaritonen in zwei Gleichungen der reellen Variablen $\epsilon_{1\alpha}$ und $\epsilon_{2\alpha}$ auf. Diese zwei Gleichungen sollen vier unbekannte Größen bestimmen, nämlich $\text{Re } \tilde{k}$, $\text{Im } \tilde{k}$, $\text{Re } \tilde{\omega}$ und $\text{Im } \tilde{\omega}$. Um die Dispersion quantitativ berechnen zu können, sind deshalb zusätzliche Bedingungen nötig. In der Literatur sind bisher die Spezialfälle $\text{Im } \tilde{\omega} = 0$ (rein räumliche Dämpfung) und $\text{Im } \tilde{k} = 0$ (rein zeitliche Dämpfung) behandelt /76-79/.

In diesen Spezialfällen ergeben sich unterschiedliche Dispersionskurven für Phononpolaritonen. Rein zeitliche Dämpfung liefert Dispersionszweige, die fast quantitativ mit denen im ungedämpften Fall übereinstimmen, während rein räumliche Dämpfung zu Dispersionskurven mit Umkehrpunkten und rückläufigen Zweigen führt /16/.

Bei der Anregung von Phononpolaritonen durch die ATR-Methode tritt gemischte Dämpfung auf. Rein zeitliche Dämpfung liegt bei der Raman-Streuung an thermisch angeregten Polaritonen vor /79/. Es ist deshalb nicht möglich, mit Hilfe des Raman-Effekts rückläufige Dispersionskurven von Polaritonen zu messen.

Die Dämpfungseffekte, die bei der Messung von Phononpolaritonen und Oberflächen-Phononpolaritonen mit der ATR-Methode auftreten, werden in dieser Arbeit eingehend behandelt. Es zeigt sich, daß bei der Untersuchung der Dispersion von gedämpften Polaritonen die Art der experimentellen Anregung berücksichtigt werden muß. Eine Behandlung der Polaritonen als virtuelle Zustände /52/ erklärt dann auch die verschiedenen Dispersionskurven bei gemischter und rein räumlicher Dämpfung (s.3.5. und 5.1.3. bis 5.1.4.).

Die Lage der Umkehrpunkte bei Dispersionskurven mit rückläufigen Zweigen ist empfindlich abhängig von den Dämpfungskonstanten γ ; der longitudinalen und transversalen Phononen /79/. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß mit der ATR-Methode eine experimentelle Bestimmung dieser Umkehrpunkte möglich ist und aus deren Lage im $(\omega, \vec{k})$ -Diagramm eine Berechnung der Dämpfungskonstanten γ vorgenommen werden kann. Die Bestimmung der Dämpfungskonstanten nach dieser Methode ist genauer als die bisher angewandten Verfahren (z.B. Kramers-Kronig-Analyse, Anpassung der Reflexionsspektren durch harmonische Oszillatoren).

2.5. Die Untersuchung von Phononpolaritonen durch Infrarotreflexion

Die Struktur von Reflexionsspektren von Kristallen im Infraroten wird durch die Elemente des Dielektrizitätstensors vollständig bestimmt (siehe z.B. /80-87/). Auch die Dispersionsrelationen von ordentlichen und außerordentlichen Phononpolaritonen enthalten als Materialkonstanten nur Elemente des Dielektrizitätstensors. Falge, Otto und Sohler /13/ konnten zeigen, daß eine Untersuchung der Reflexion in Abhängigkeit vom Wellenvektor die Möglichkeit bietet, die Dispersion von Phononpolaritonen und die Frequenzen von Phononen infrarotspektroskopisch zu bestimmen. Um hinreichend große Wellenvektoren zu erhalten, die den gesamten Polaritonenbereich überstreichen, wird nicht die übliche Reflexionstechnik, sondern die ATR-Methode verwendet.

Die Untersuchungen von Falge, Otto und Sohler /13/ beschränkten sich auf einachsige Kristalle, deren optische Achse parallel oder senkrecht zur Oberfläche orientiert war. Mit diesen Orientierungen kann die Dispersion von ordentlichen und außerordentlichen Phonon-Polaritonen gemessen werden. Ebenso ist eine Festlegung der Frequenzen transversaler und longitudinaler Phononen möglich.

Im folgenden wird die von Falge et al. /13/ verwendete Methode auf Kristallschnitte mit beliebiger Orientierung der optischen Achse erweitert. Es bietet sich damit die Möglichkeit, die Richtungsdispersion außerordentlicher Phononpolaritonen direkt zu bestimmen und die Frequenzen von Phononen zu überprüfen, ohne daß diese Daten aus einer Kramers-Kronig-Analyse ermittelt werden müssen /88/.

Zur Untersuchung der Reflexion in Abhängigkeit vom Wellenvektor wird die Anordnung in Abb. 4 verwendet.

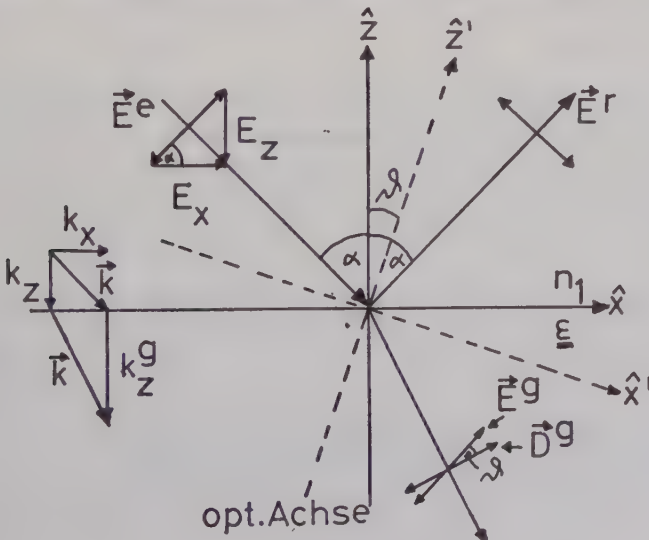


Abb. 4

Geometrie zur Untersuchung der Richtungsdispersion außerordentlicher Phononpolaritonen.

In Abb. 4 wird der Halbraum $z > 0$ durch ein isotropes Dielektrikum mit dem Brechungsindex n_1 ausgefüllt. Im Bereich $z < 0$ befindet sich ein halbumendlicher einachsiger Kristall, dessen optische Achse parallel zu $\hat{z}'$ verläuft und in der (x-z)-Ebene liegt. Die optische Achse bildet mit der Oberfläche den Winkel α . Unter dem Winkel α fällt in der Einfallsebene polarisierte Strahlung ein. Man nennt diese Polarisation p-polarisiert oder transversal magnetisch (TH).

Für die elektrischen Felder der einfallenden und reflektierten Strahlung gilt in der Anordnung nach Abb.4 der Ansatz

$$\vec{E}^e = E (\cos \alpha, 0, \sin \alpha) \exp \{i(k_x x - k_z z - \omega t)\}, \quad (36).$$

$$\vec{E}^r = E^r (-\cos \alpha, 0, \sin \alpha) \exp \{i(k_x x + k_z z - \omega t)\}, \quad (37)$$

$$\text{mit } k_x = \frac{\omega}{c} n_1 \sin \alpha \quad (38)$$

$$\text{und } k_z = \frac{\omega}{c} n_1 \cos \alpha. \quad (39)$$

Aus der Bedingung $\text{div } \vec{D} = 0$ und der Stetigkeit von k_x an der Stelle $z=0$ erhält man für das elektrische Feld der gebrochenen Welle

$$\vec{E}^g = E_z^g \left(\frac{\epsilon_z k_z^g - \epsilon_{xz} k_x}{\epsilon_x k_x - \epsilon_{xz} k_z^g}, 0, 1 \right) \exp \{i(k_x x - k_z^g z - \omega t)\}, \quad (40)$$

wobei $\epsilon_x, \epsilon_z, \epsilon_{xz}$ von null verschiedene Komponenten des Dielektrizitätstensors eines orthorhombischen Kristalls

sind, der für die Geometrie in Abb. 4 die Form

$$\underline{\underline{\epsilon}} = \begin{pmatrix} \epsilon_x & 0 & \epsilon_{xz} \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ \epsilon_{xz} & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix} \quad (41)$$

hat.

Die Elemente von $\underline{\underline{\epsilon}}$ lassen sich für einachsige Kristalle durch die Größen $\epsilon_{\perp}$ und $\epsilon_{\parallel}$ sowie durch den Winkel λ beschreiben.

Es gilt

$$\underline{\underline{\epsilon}} = \begin{pmatrix} \epsilon_{\parallel} \sin^2 \lambda + \epsilon_{\perp} \cos^2 \lambda & 0 & (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) \cos \lambda \sin \lambda \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) \cos \lambda \sin \lambda & 0 & \epsilon_{\parallel} \cos^2 \lambda + \epsilon_{\perp} \sin^2 \lambda \end{pmatrix}. \quad (42)$$

Einen expliziten Ausdruck für k_z^g liefert die Grundgleichung der Kristalloptik /55/

$$\vec{D}^g = \frac{c^2}{\omega^2} \{ (\vec{k} \cdot \vec{k}) \vec{E}^g - (\vec{k} \cdot \vec{E}^g) \vec{k} \} \quad (20)$$

und die Beziehung

$$\vec{D}^g = \underline{\underline{\epsilon}} \vec{E}^g \quad (43)$$

mit

$$\vec{k} = (k_x, 0, -k_z^g). \quad (44)$$

Aus der Bedingung, daß die Determinante des Gleichungssystems (20) mit (43) für nichttriviale Lösungen null ist, erhält man

$$k_z^g = \frac{\epsilon_{xz}}{\epsilon_z} k_x + \frac{1}{\epsilon_z} \sqrt{\left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_z - k_x^2\right) (\epsilon_x \epsilon_z - \epsilon_{xz}^2)}. \quad (45)$$

Die y-Komponente des Magnetfeldes $\vec{H}^g$ wird aus der Beziehung

$$\vec{H}^g = \frac{c}{\omega} \vec{k} \times \vec{E}^g$$

berechnet. Es gilt

$$\vec{H}^g = \frac{c}{\omega} \vec{E}^g \left(0, \frac{2\epsilon_{xz} k_x k_z^g - \epsilon_x k_x^2 - \epsilon_z k_z^{g2}}{\epsilon_x k_x - \epsilon_{xz} k_z^g}, 0 \right) \exp\{i(k_x x - k_z^g z - \omega t)\}. \quad (46)$$

Die TH-Reflexion ist durch das Verhältnis

$$R_{TH}(\omega, \alpha, \omega) = \left| \frac{E^r}{E} \right|^2 \quad (47)$$

definiert.

E^r bzw. E folgen aus der Stetigkeit der E_x - und H_y -Komponente an der Stelle $z=0$:

$$E_x: E \cos \alpha - E^r \cos \alpha = E_z^g \frac{\epsilon_z k_z^g - \epsilon_{xz} k_x}{\epsilon_x k_x - \epsilon_{xz} k_z^g}, \quad (48)$$

$$H_y: -\frac{c}{\omega} E (k_x \sin \alpha + k_z \cos \alpha) - \frac{c}{\omega} E^r (k_x \sin \alpha + k_z \cos \alpha) =$$

$$= \frac{c}{\omega} E_z^g \frac{2 \epsilon_{xz} k_x k_z^g - \epsilon_x k_x^2 - \epsilon_z k_z^g{}^2}{\epsilon_x k_x - \epsilon_{xz} k_z^g} . \quad (49)$$

Nach Zusammenfassung erhält man für die Reflexion /86/

$$R_{TH}(\alpha, \omega) = \left| \frac{\cos \alpha - \frac{\omega}{c} n_1 (A/B)}{\cos \alpha + \frac{\omega}{c} n_1 (A/B)} \right|^2 , \quad (50)$$

wobei $A = (\epsilon_z k_z^g - \epsilon_{xz} k_x)$

und $B = (\epsilon_z k_z^g{}^2 - \epsilon_x k_x^2 - 2 \epsilon_{xz} k_x k_z^g)$ gilt.

Aussagen aus der Reflexionsformel (50) über die Dispersion der Phononpolaritonen bzw. über die Frequenzen der Phononen sollen zunächst für die Spezialfälle $\alpha=0$ und $\alpha=90^\circ$ diskutiert werden.

Für $\alpha=0$ und $\alpha=90^\circ$ hat der Dielektrizitätstensor Diagonalform

$$\underline{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix} . \quad (51)$$

Die Reflexionsformel (50) vereinfacht sich auf den Ausdruck

$$R_{TH}(\alpha, \omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_x} \sqrt{\epsilon_z} (\omega/c) \cos \alpha - n_1 \sqrt{\epsilon_z (\omega^2/c^2) - k_x^2}}{\sqrt{\epsilon_x} \sqrt{\epsilon_z} (\omega/c) \cos \alpha + n_1 \sqrt{\epsilon_z (\omega^2/c^2) - k_x^2}} \right|^2 . \quad (52)$$

ϵ_x bzw. ϵ_z können je nach Orientierung der optischen Achse die Werte $\epsilon_{\perp}$ oder $\epsilon_{\parallel}$ annehmen. Für $\lambda=0$ und $\lambda=90^\circ$ ergeben sich drei Möglichkeiten für die Untersuchung von Phononpolaritonen.

1. Die optische Achse verläuft in $\hat{x}$ -Richtung ($\lambda=0^\circ$).

In diesem Fall gilt

$$\epsilon_x = \epsilon_{\parallel} \quad , \quad \epsilon_y = \epsilon_{\perp} \quad , \quad \epsilon_z = \epsilon_{\perp} \quad .$$

2. Die optische Achse verläuft in $\hat{y}$ -Richtung ($\lambda=0^\circ$).

Für die Diagonalelemente von $\underline{\epsilon}$ folgt dann

$$\epsilon_x = \epsilon_{\perp} \quad , \quad \epsilon_y = \epsilon_{\parallel} \quad , \quad \epsilon_z = \epsilon_{\perp} \quad .$$

3. Die optische Achse liegt parallel zur $\hat{z}$ -Richtung ($\lambda=90^\circ$). Der Dielektrizitätstensor enthält dann die Elemente

$$\epsilon_x = \epsilon_{\perp} \quad , \quad \epsilon_y = \epsilon_{\perp} \quad , \quad \epsilon_z = \epsilon_{\parallel} \quad .$$

Vernachlässigt man die Dämpfung der Phononpolaritonen, so sind $\epsilon_{\perp}$ und $\epsilon_{\parallel}$ reelle Zahlen. Die Reflexionsformel (51) nimmt bei reellen Werten von ϵ_x und ϵ_z den Wert 1 an, wenn einer der Terme im Zähler bzw. im Nenner imaginär wird.

Vollständige Reflexion erhält man also, wenn bei positivem ϵ_z entweder ϵ_x negativ oder $\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_z - k_x^2$ negativ ist. Bei negativem ϵ_z wird die Reflexion 1, wenn $\epsilon_x < 0$ gilt.

Die Untersuchung der Bereiche, in denen Totalreflexion auftritt, ermöglicht Aussagen über die Dispersion der Phononpolaritonen. Im ersten erwähnten Fall, wenn ϵ_z positiv ist, ist die Grenzkurve vollständiger Reflexion

durch die Gleichung $k_x^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_z$ bestimmt. Je nach Orientierung der optischen Achse ist das gerade die Dispersion von ordentlichen bzw. außerordentlichen Phononpolaritonen. Für $k_x^2 > \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_z$ erhält man vollständige Reflexion, in Bereichen $k_x^2 < \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_z$ verminderte Reflexion. Die Messung von Reflexionspektren bei verschiedenen k-Werten ermöglicht damit eine Bestimmung der Dispersionskurven von Phononpolaritonen.

Weitere Trennlinien zu den Gebieten vollständiger Reflexion liegen bei den Frequenzen transversaler und longitudinaler Phononen. In Abb.5 sind die die Bereiche vollständiger Reflexion bei einem einachsigen Kristall mit sich überlappenden Reststrahlenbanden durch die schraffierten Flächen gekennzeichnet.

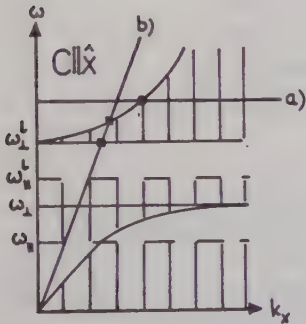


Abb.5

Abb. 5

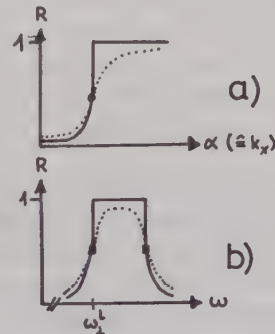


Abb.6

Abb. 6

Schematische Darstellung der Bereiche vollständiger Reflexion bei einem einachsigen Kristall mit sich überlappenden Reststrahlenbanden.

Wellenvektor- und Frequenzabhängigkeit der Reflexion mit und ohne Dämpfung.

Die Abhängigkeit der Reflexion von der Frequenz ω bzw. vom Einfallswinkel α nach Gl.(52) ist in Abb.6 für reelle und komplexe Werte von $\epsilon_{\perp}$ und $\epsilon_{\parallel}$ qualitativ dargestellt. Im Experiment erhält man die Reststrahlenbanden in Abb.6 bei einer Registrierung der Spektren mit konstanter Frequenz ω bzw. mit konstantem Einfallswinkel α entlang der Geraden a) bzw. b) in Abb.5. Bei Vernachlässigung der Dämpfung nimmt die Reflexion in den schraffierten Gebieten den Wert Eins an (Abb.5). Der Übergang von niedriger Reflexion zu vollständiger Reflexion erfolgt mit unstetiger erster Ableitung von $R(\alpha, \omega)$. Wird die Dämpfung berücksichtigt, so sind $\epsilon_{\perp}$ und $\epsilon_{\parallel}$ komplexe Größen. Man erhält in diesem Fall eine Absenkung der Reflexion in den schraffierten Bereichen und eine Erhöhung in den nicht schraffierten Gebieten (Abb.5). Eine quantitative Berechnung der Reflexion $R(\alpha, \omega)$ an α -Quarz mit komplexen Werten von $\epsilon_{\perp}$ und $\epsilon_{\parallel}$ zeigt (s.5.1.2.), daß für die Frequenzbereiche mit $\text{Im } \tilde{\epsilon}_{\perp} \ll \text{Re } \tilde{\epsilon}_{\perp}$ und $\text{Im } \tilde{\epsilon}_{\parallel} \ll \text{Re } \tilde{\epsilon}_{\parallel}$ die Wendepunkte (mit Dämpfung) mit den Grenzen vollständiger Reflexion (ohne Dämpfung) zusammenfallen.

Außerhalb der Reststrahlenbanden kann deshalb die Dispersion der Normalmoden des Systems durch die Wendepunkte bestimmt werden. Bei Vernachlässigung der Dämpfung besitzen diese Zustände unendliche Lebensdauer. Da bei Berücksichtigung der Dämpfung das Konzept der Normalmoden nicht mehr anwendbar ist, muß der Begriff Phononpolaritonen weiter gefaßt werden. Definiert man Polaritonen ganz allgemein als elektromagnetische Wellen im Festkörper /61/, so können im ATR-Experiment Phononpolaritonen im gesamten $(\omega, \vec{k})$ -Bereich angeregt werden. Die Lebensdauer der Moden ist je nach Stärke der Dämpfung unterschiedlich. Im folgenden wird zur Untersuchung der Phononpolaritonen der Verlauf jener Kurven betrachtet, die man erhält, wenn man die Wendepunkte in die $(\omega, \vec{k})$ -Ebene projiziert.

Mit der beschriebenen Methode kann die Dispersion von ordentlichen Phononpolaritonen bei zwei Orientierungen

der optischen Achse untersucht werden. Die Grenze der Totalreflexion $\epsilon_x = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_z$ beschreibt die Dispersion der ordentlichen Phononpolaritonen, wenn die optische Achse parallel zur $\hat{x}$ - oder zur $\hat{y}$ -Richtung verläuft. In beiden Fällen ist die Komponente $\epsilon_z = \epsilon_1$.

Der Unterschied bei der Anregung von Phononpolaritonen in den erwähnten Orientierungen wird deutlich, wenn man die z-Komponente des Wellenvektors des gebrochenen Strahls k_z^g innerhalb des Kristalls betrachtet. Nach Gl.(45) gilt für k_z^g bei $\mathcal{N}=0$ bzw. $\mathcal{N}=\frac{\pi}{2}$

$$k_z^g = \frac{1}{\epsilon_z} \sqrt{(\epsilon_z \frac{\omega^2}{c^2} - k_x^2) \epsilon_x \epsilon_z} \quad (53)$$

k_z^g wird null, wenn $(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_z - k_x^2) = 0$, $\epsilon_x = 0$ oder $\epsilon_z = 0$ ist.

Für die Orientierungen $C \parallel \hat{x}$ und $C \parallel \hat{y}$ (C: optische Achse) erhält man

$$k_z^g = \sqrt{\epsilon_{\parallel} \frac{\omega^2}{c^2} - \frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_1} k_x^2} = \sqrt{\frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_1} (\epsilon_1 \frac{\omega^2}{c^2} - k_x^2)} \quad (C \parallel \hat{x}) \quad (54a)$$

bzw.

$$k_z^g = \sqrt{\epsilon_1 \frac{\omega^2}{c^2} - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_{\perp}} k_x^2} = \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_1 - k_x^2} \quad (C \parallel \hat{y}) \quad (54b)$$

In beiden Fällen ergibt sich für $\epsilon_1 \neq \epsilon_{\perp} = 0$ die Grenze vollständiger Reflexion, wenn $k_x^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_1$ gilt. Die Grenze der Totalreflexion beschreibt die Dispersion der ordentlichen Phononpolaritonen.

Wird die Dämpfung vernachlässigt, so existieren für ordentliche Phononpolaritonen Dispersionskurven nur außerhalb der Reststrahlenbanden ($\varepsilon_1 > 0$). Die Frequenzen der Normalmoden sind in den beiden Orientierungen $C\|\hat{x}$ und $C\|\hat{y}$ entartet. Wird ε_1 und $\varepsilon_{||}$ als komplex angenommen, dann lassen sich Dispersionskurven auch innerhalb der Reststrahlenbanden ($\text{Re } \tilde{\varepsilon}_1 < 0$) definieren. In Frequenzbereichen starker Dämpfung ($\text{Im } \tilde{\varepsilon}_1 \gg 0$, $\text{Im } \tilde{\varepsilon}_{||} \gg 0$) erhält man für die Orientierungen $C\|\hat{x}$ und $C\|\hat{y}$ unterschiedliche Dispersionskurven, da in Gl. (54a) ($C\|\hat{x}$) sowohl $\text{Im } \tilde{\varepsilon}_1$ als auch $\text{Im } \tilde{\varepsilon}_{||}$ eingehen, während in Gl. (54b) nur $\text{Im } \tilde{\varepsilon}_1$ auftritt.

In den Spezialfällen $\lambda = 0$ bzw. $\lambda = \frac{\pi}{2}$ verläuft k_x senkrecht bzw. parallel zu C. Das bedeutet, daß der Vektor der dielektrischen Verschiebung $\vec{D}^g$ dieselbe Richtung wie der elektrische Feldvektor $\vec{E}^g$ hat. Der Poyntingvektor $\vec{S}^g$ oder Strahlenvektor hat in diesem Fall die gleiche Richtung wie der Wellenvektor. $k_z^g = 0$ ist deshalb gleichbedeutend mit der Bedingung, daß die z-Komponente des Poyntingvektors gleich null ist. In diesem Fall ist keine Ausbreitung von Energie im Kristall möglich, man erhält Totalreflexion.

Andere Verhältnisse treten jedoch auf, wenn $0 < \lambda < \frac{\pi}{2}$ ist. Auf Grund der von null verschiedenen Elemente ε_{xz} des Dielektrizitätstensors $\underline{\varepsilon}$ außerhalb der Diagonale in Gl. (41) haben $\vec{D}$ und $\vec{E}^g$ verschiedene Richtungen. $\vec{D}^g$ steht senkrecht zum Wellenvektor $\vec{k}^g$, während $\vec{E}^g$ senkrecht zum Poyntingvektor $\vec{S}^g$ verläuft. Vollständige Reflexion tritt auf, wenn die z-Komponente des Poyntingvektors $\vec{S}^g$ gleich null wird. Bei $0 < \lambda < \frac{\pi}{2}$ ist dies nicht gleichbedeutend mit $k_z^g = 0$.

Für die Komponenten des komplexen Poyntingvektors $\vec{S}^g = \frac{1}{2} \underline{\varepsilon} \vec{E}^g \times \vec{H}^{g*}$ erhält man aus Gl. (40) und (46) innerhalb des Kristalls

$$\tilde{S}_x^g = \frac{c^2}{8\pi\omega} |\vec{E}_z^g|^2 \left(\frac{\varepsilon_z k_z^g + \varepsilon_x k_x^2 - 2\varepsilon_{xz} k_x k_z^g}{\varepsilon_x k_x - \varepsilon_{xz} k_z^g} \right)^* , \quad (55a)$$

$$\tilde{S}_y^g = 0 , \quad (55b)$$

$$\tilde{S}_z^g = \frac{c^2}{8\pi\omega} |\vec{E}_z^g|^2 \left(\frac{\varepsilon_z k_z^g - \varepsilon_{xz} k_x}{\varepsilon_x k_x - \varepsilon_{xz} k_z^g} \right) \left(\frac{2\varepsilon_{xz} k_x k_z^g - \varepsilon_z k_z^2 - \varepsilon_x k_x^2}{\varepsilon_x k_x - \varepsilon_{xz} k_z^g} \right)^* . \quad (55c)$$

Die z-Komponente von $\vec{S}^g$ wird null, wenn eine der Klammern im Zähler des Bruches gleich null ist. Für (s.auch Gl.(45))

$$k_x = \frac{\omega}{c} \epsilon_z^{\frac{1}{2}} \quad \text{und} \quad k_z^g = \frac{\omega}{c} \frac{\epsilon_{xz}}{\epsilon_z^{\frac{1}{2}}} \quad (56)$$

wird die erste Klammer null. Gilt bei einachsigen Kristallen $\epsilon_{\perp} = 0$ oder $\epsilon_{\parallel} = 0$, dann verschwindet die zweite Klammer.

In diesen Fällen liefert die Reflexionsformel (50) den Wert 1. Setzt man für einachsige Kristalle in Gl.(56) den Ausdruck für ϵ_z und ϵ_{xz} aus Gl.(42) ein, dann erhält man

$$k_x^2 = (\omega^2/c^2) (\epsilon_{\parallel} \cos^2 \gamma + \epsilon_{\perp} \sin^2 \gamma) \quad (57)$$

und

$$(k_z^g)^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) \cos^2 \gamma \sin^2 \gamma}{\epsilon_{\parallel} \cos^2 \gamma + \epsilon_{\perp} \sin^2 \gamma} \quad (58)$$

In Abb. 7c,d ist die Dispersion nach Gl.(57) für den Fall von sich überlappenden und sich nicht überlappenden Reststrahlenbanden schematisch dargestellt. Abb. 7a,b stellt die Dispersion

$$(k_z^g)^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\epsilon_{\perp} \epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\perp} \sin^2 \gamma + \epsilon_{\parallel} \cos^2 \gamma} \quad (59)$$

dar, die man für $k_x=0$ in Gl.(45) erhält. Diese Beziehung ist die übliche Formel zur Berechnung der Richtungsdispersion (Gl.(28) in 2.3.2). Es ist zu beachten, daß nur in dieser speziellen Richtung des Wellenvektors in Gl.(59) die Definition des Winkels γ in Gl.(59) und Gl.(28) übereinstimmt.

Aus Gl.(59) folgt für $k_z^2 \rightarrow \infty$

$$(\epsilon_{\perp} \sin^2 \mathcal{N} + \epsilon_{\parallel} \cos^2 \mathcal{N}) \rightarrow 0.$$

Aus Gl.(57) erhält man für $k_x \rightarrow 0$ ebenfalls

$$(\epsilon_{\perp} \sin^2 \mathcal{N} + \epsilon_{\parallel} \cos^2 \mathcal{N}) \rightarrow 0.$$

Diese Bedingungen bedeuten, daß die Frequenzen von außerordentlichen Phononen, die man im Raman-Effekt durch 90° -Streuung mißt (Gl.(28) mit $k \rightarrow \infty$), mit den Frequenzen der Moden in Gl.(57) bei $k_x \rightarrow 0$ übereinstimmen. In Tab.1 sind die Existenzbereiche der beiden Typen (Gl.(57) und (59)) für verschiedene Kombinationen von $\epsilon_{\perp}$ und $\epsilon_{\parallel}$ zusammengestellt.

Die Bereiche vollständiger Reflexion für unterschiedliche Kristallschnitte sind in Abb. 8 durch die schraffierten Gebiete gekennzeichnet.

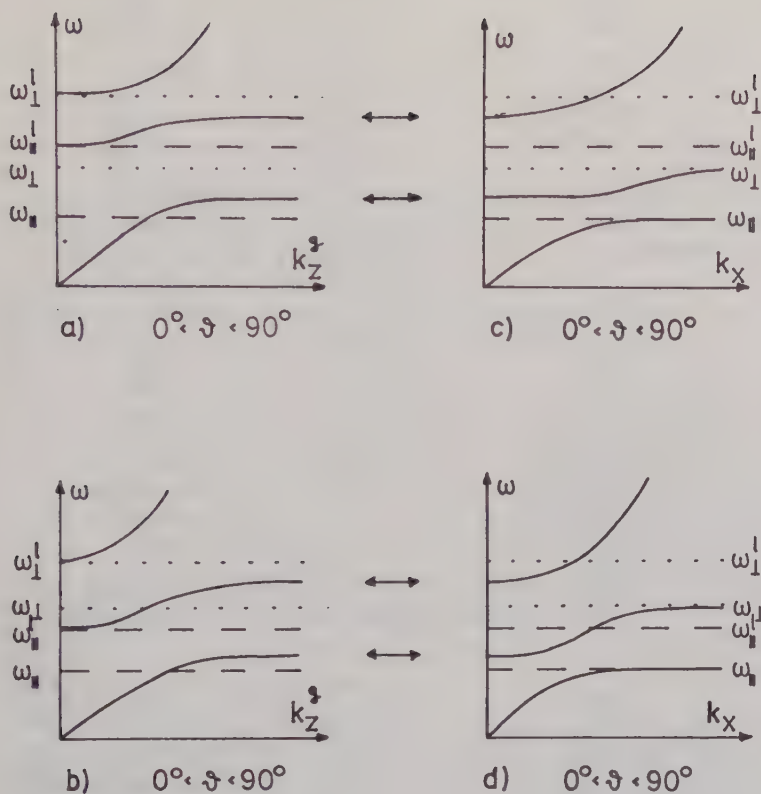


Abb.7.

	$k_z^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\epsilon_{\perp} \epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\perp} \sin^2 \theta + \epsilon_{\parallel} \cos^2 \theta}$	$k_x^2 = \frac{\omega^2}{c^2} (\epsilon_{\perp} \sin^2 \theta + \epsilon_{\parallel} \cos^2 \theta)$
$\epsilon_{\parallel} < 0; \epsilon_{\perp} < 0:$	—	—
$\epsilon_{\parallel} < 0; \epsilon_{\perp} > 0:$	$\epsilon_{\perp} \sin^2 \theta + \epsilon_{\parallel} \cos^2 \theta < 0$	$\epsilon_{\perp} \sin^2 \theta + \epsilon_{\parallel} \cos^2 \theta > 0$
$\epsilon_{\parallel} > 0; \epsilon_{\perp} > 0:$	+	+
$\epsilon_{\parallel} > 0; \epsilon_{\perp} < 0:$	$\epsilon_{\perp} \sin^2 \theta + \epsilon_{\parallel} \cos^2 \theta < 0$	$\epsilon_{\perp} \sin^2 \theta + \epsilon_{\parallel} \cos^2 \theta > 0$

Tab.1.

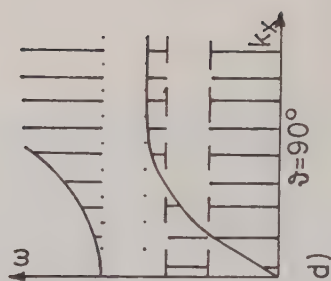
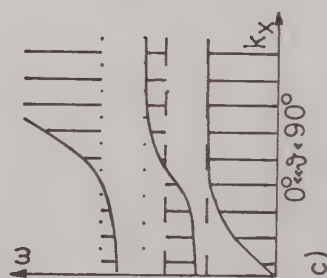
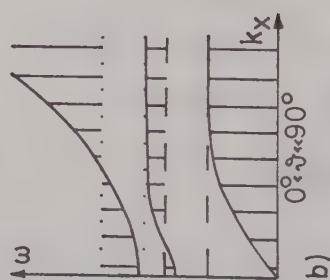
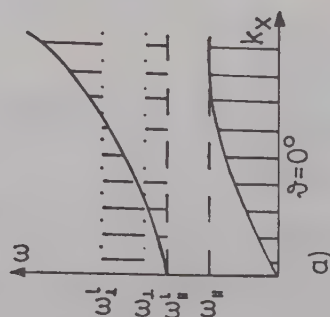
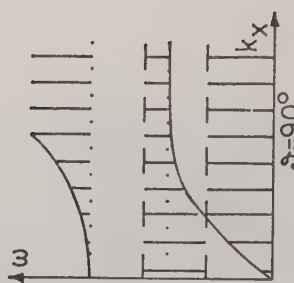
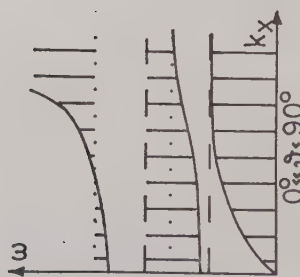
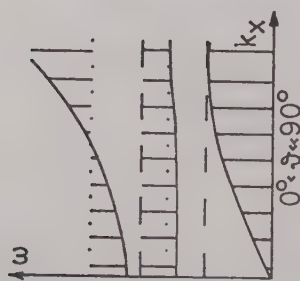
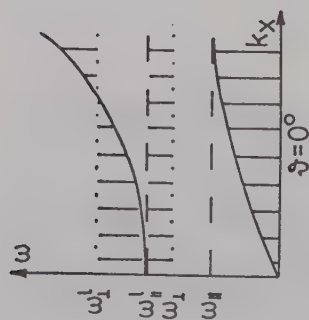


Abb. 8.

Abb. 7

Schematische Darstellung der Dispersion von k_z^g (Gl. (59)) und k_x (Gl. (57)).

a), b): Der Verlauf von k_z^g für $k_x = 0$.

c), d): Der Verlauf von k_x mit $k_z^g \neq 0$ nach Gl. (57).

$\omega_{\perp}, \omega_{\parallel}^l, \omega_{\parallel}, \omega_{\parallel}^l$: Frequenzen der optischen Phononen

Tabelle 1

Existenzbereiche für k_z^g Gl. (59) und k_x Gl. (57)
in Abhängigkeit von verschiedenen Werten für
 $\varepsilon_{\perp}$ und $\varepsilon_{\parallel}$. + : eine Existenz ist möglich, - : eine
Existenz ist nicht möglich.

Abb. 8

Schematische Darstellung der Dispersion von k_x
- Gl. (57). Die schraffierten Gebiete kennzeich-
nen die Bereiche vollständiger Reflexion.

3. Theorie der Oberflächen-Phononpolaritonen

Neben den bisher behandelten Phononpolaritonen existieren an halbumendlichen Kristallen an die Oberfläche gebundene gemischt mechanische und elektromagnetische Elementaranregungen, die Oberflächen-Phononpolaritonen. In einer klassischen Beschreibung stellen diese Moden inhomogene Wellen dar, die sich entlang der Oberfläche des Kristalls ausbreiten und deren Amplitude senkrecht zur Oberfläche exponentiell abfällt. Der wesentliche Unterschied zu den Phononpolaritonen ist, daß sich diese Art von Wellen in zwei Medien verschiedener optischer Eigenschaften fortpflanzt; ein Teil der Welle breitet sich im Kristall, der andere Teil im Medium außerhalb des Kristalls aus. Die Theorie der Oberflächen-Phononpolaritonen erfordert deshalb die Berücksichtigung von Stetigkeitsbedingungen, die an der Grenzfläche erfüllt sein müssen.

Die Dispersion von Oberflächen-Phononpolaritonen an dünnen Schichten kubischer Kristalle wurde theoretisch von Kliewer und Fuchs /89,90,91,92/ erstmals untersucht. In dieser Theorie sind halbumendliche Kristalle mit ebener Oberfläche bereits als Spezialfall enthalten; es ist lediglich ein Grenzübergang $d \rightarrow \infty$ (d : Dicke der Scheibe) erforderlich. Die physikalischen Eigenschaften von Oberflächen-Phononpolaritonen an endlichen Kristallen sind abhängig von der Gestalt der Oberfläche. An kugel- oder zylinderförmigen endlichen Kristallen existiert z.B. eine andere Art von Oberflächen-Phononpolaritonen als an dünnen Schichten. Im folgenden sollen nur Oberflächen-Phononpolaritonen an halbumendlichen Kristallen betrachtet werden. Ausführliche theoretische Arbeiten über Oberflächen-Phononpolaritonen an Mikro-Kristallen stammen von Ruppin und Englmann /93,94,95,96/. Experimentelle Untersuchungen an endlichen Kristallen wurden von Genzel und

Martin /97/, Pasternak /98/, Scott und Damen /42/, Evans, Ushioda und McMullen /43/, Bryksin, Gerbshtein und Mirlin /99/ durchgeführt. Kürzlich erschienene Arbeiten /100-105/ beschäftigen sich u.a. mit absorbierenden dünnen Schichten oder mit dem Einfluß verschiedener Medien außerhalb des Kristalls.

Oberflächen-Phononpolaritonen an einachsigen halbbunendlichen Kristallen behandelten auf theoretischem Wege Dubovskii /106/, Lyubimov und Sannikov /46/, Hartstein et al. /107,108, 109/ und Borstel /110,111/. Diese Arbeiten beschränkten sich jedoch auf transversal magnetisch polarisierte (TH)-Oberflächen-Phononpolaritonen, die bei einachsigen Kristallen nur für bestimmte Orientierungen der optischen Achse existieren. Bei beliebiger Orientierung der optischen Achse treten Oberflächen-Phononpolaritonen gemischter Polarisation und Pseudo-Oberflächenwellen auf /45/.

Im folgenden wird ein Überblick über die Theorie der Oberflächen-Phononpolaritonen an halbbunendlichen Kristallen gegeben. Der Schwerpunkt wird in die Behandlung von gemischt polarisierten Oberflächen-Phononpolaritonen und Pseudo-Oberflächenwellen gelegt. Ein weiterer Punkt, der behandelt wird, ist die Dämpfung von Oberflächen-Phononpolaritonen. Effekte, wie z.B. Fermi-Resonanz, räumliche Dispersion, nichtlineare Anregung von Oberflächenpolaritonen oder der Einfluß von bedampften Oberflächen auf Dispersionskurven, die in kürzlich erschienenen Arbeiten untersucht wurden /112-119/, werden hier nicht behandelt.

Zusammenfassende Darstellungen in der Literatur über die Theorie der Oberflächenpolaritonen und experimentelle Untersuchungsmethoden sind in /48,49,61,120-126/ zu finden.

In /120/ werden z.B. auch elastische Oberflächenwellen behandelt, die unter dem Namen Rayleighwellen /127,128/ bekannt sind.

3.1. Isotrope Kristalle

3.1.1. Brewster- und Fanowellen

Zur theoretischen Untersuchung elektromagnetischer Oberflächenwellen wird die geometrische Anordnung in Abb.9 verwendet.

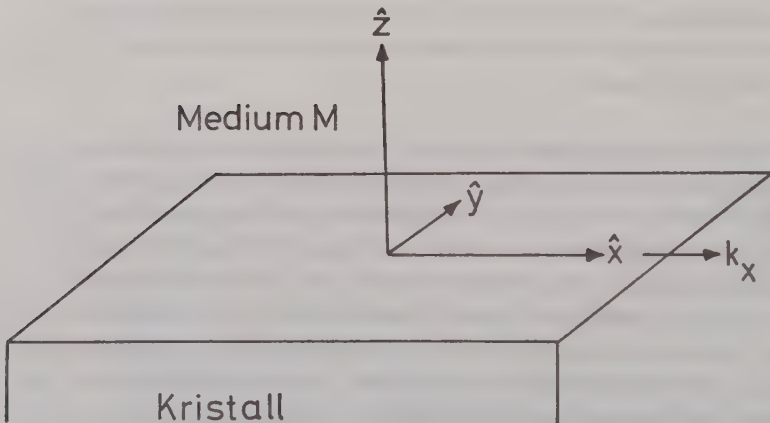


Abb. 9

Geometrische Anordnung zur Untersuchung von Oberflächen-Phononpolaritonen.

Der untere Halbraum ($z < 0$) in Abb.9 wird von einem isotropen Kristall mit der frequenzabhängigen Dielektrizitätsfunktion $\epsilon(\omega)$ eingenommen; im Bereich $z > 0$ befindet sich ein isotropes Dielektrikum mit einer Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_M \gg 1$. Die Oberfläche liegt in der $(\hat{x}-\hat{y})$ -Ebene. Eine Dämpfung der Oberflächenwellen soll zunächst nicht berücksichtigt werden, d.h. $\epsilon(\omega)$ ist eine skalare, reelle Funktion.

Elektromagnetische Oberflächenwellen stellen Lösungen der Maxwell'schen Gleichungen dar, die bestimmte Grenzbedingungen an der Stelle $z = 0$ erfüllen und deren Amplituden bei Entfernung von der Grenzfläche exponentiell auf null abfallen. Das elektrische bzw. magnetische Feld von Oberflächenwellen, die sich in $\hat{x}$ -Richtung ausbreiten, ist durch folgende Gleichungen gegeben /110/:

$z > 0$:

$$\vec{E}_M(x, y, z) = \vec{E}_M(z) \exp \{i(k_x x - \omega t)\} \quad (60a)$$

mit $\vec{E}_M(z) = \vec{E}_M \exp i k_{Mz} z \quad (60b)$

$$\vec{H}_M(x, y, z) = \vec{H}_M(z) \exp \{i(k_x x - \omega t)\} \quad (60c)$$

mit $\vec{H}_M(z) = \vec{H}_M \exp i k_{Mz} z \quad (60d)$

$z < 0$:

$$\vec{E}(x, y, z) = \vec{E}(z) \exp \{i(k_x x - \omega t)\} \quad (60e)$$

mit $\vec{E}(z) = \vec{E} \exp i k_z z \quad (60f)$

$$\vec{H}(x, y, z) = \vec{H}(z) \exp \{i(k_x x - \omega t)\} \quad (60g)$$

mit $\vec{H}(z) = \vec{H} \exp i k_z z \quad (60h)$

$\vec{E}_M$, $\vec{E}$ bzw. $\vec{H}_M$, $\vec{H}$ sind die Amplituden, k_{Mz} , k_z und k_x die Komponenten des Wellenvektors $\vec{k}$ im entsprechenden Medium. k_x hat an der Grenzfläche $z=0$ in beiden Medien den gleichen Wert.

Durch Einsetzen der Gl. (60) in die Maxwell'schen Gleichungen ergibt sich für die Komponenten der Wellenvektoren in $\hat{z}$ -Richtung

$$k_{Mz} = \left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_M - k_x^2 \right)^{1/2} \quad (61a)$$

und

$$k_z = - \left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) - k_x^2 \right)^{1/2} \quad (61b).$$

Eine Oberflächenwelle liegt dann vor, wenn der z -abhängige Term in den Gl. (60) für $z \rightarrow \pm \infty$ gegen null geht. Dies ist für imaginäre Werte von k_{Mz} und k_z erfüllt. Hier wird der Exponent $ik_{Mz}z$ bzw. $ik_z z$ reell und verschwindet für große Werte von $|z|$.

Die Beziehungen für k_{Mz} und k_z haben Bedingungen für die Existenz von Oberflächenwellen zur Folge. Damit die Wurzeln in Gl. (61) imaginär werden, muß

$$k_x^2 > \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_M \quad \text{ sowie } \quad \epsilon(\omega) \leq -\epsilon_M \quad (62)$$

gelten (siehe dazu auch Gl. (66)).

Elektromagnetische Oberflächenwellen existieren deshalb bei Vernachlässigung der Dämpfung nur in Frequenzbereichen mit negativer Dielektrizitätsfunktion $\epsilon(\omega)$ und für k -Werte, die im $(\omega, \vec{k})$ -Diagramm rechts von der Lichtgeraden im Medium M $\omega = (c \cdot k) / \epsilon_M^{1/2}$ liegen.

Kristalle, die der Bedingung $\epsilon(\omega) < 0$ in bestimmten Frequenzbereichen genügen, werden oberflächenaktiv genannt. Das Dielektrikum M mit $\epsilon_M \gg 1$ ist dann als oberflächeninaktiv zu bezeichnen.

Die Amplituden $\vec{E}_M$, $\vec{E}$ bzw. $\vec{H}_M$, $\vec{H}$ in Gl. (60a-60h) haben neben den Maxwell'schen Gleichungen die elektromagnetischen Grenzbedingungen an der Oberfläche $z=0$ zu erfüllen. Für $z=0$ gilt

$$\hat{z} \cdot (\vec{D} - \vec{D}_M) = 0, \quad (63a)$$

$$\hat{z} \times (\vec{E} - \vec{E}_M) = 0, \quad (63b)$$

$$\hat{z} \cdot (\vec{H} - \vec{H}_M) = 0, \quad (63c)$$

$$\hat{z} \times (\vec{H} - \vec{H}_M) = 0, \quad (63d)$$

wobei $\vec{D} = \epsilon(\omega)\vec{E}$ bzw. $\vec{D}_M = \epsilon_M \vec{E}_M$ die dielektrische Verschiebung bezeichnet. $\vec{H} = (c/\omega)\vec{k} \times \vec{E}$ bzw. $\vec{H}_M = (c/\omega)\vec{k}_M \times \vec{E}$ beschreibt das Magnetfeld.

Aus den Bedingungen (63) und $\text{div } \vec{E} = \text{div } \vec{E}_M = 0$ ergibt sich ein lineares Gleichungssystem für die sechs Komponenten von $\vec{E}_M$ und $\vec{E}$.

$$E_x = E_{Mx}, \quad (64a)$$

$$E_y = E_{My}, \quad (64b)$$

$$k_z E_y = k_{Mz} E_{My}, \quad (64c)$$

$$k_z E_x - k_x E_z = k_{Mz} E_{Mx} - k_x E_{Mz}, \quad (64d)$$

$$k_x E_x + k_z E_z = 0, \quad (64e)$$

$$k_x E_{Mx} + k_{Mz} E_{Mz} = 0. \quad (64f)$$

Da Lösungen mit $k_{Mz} = k_z$ nicht sinnvoll sind - ein Unterschied der optischen Eigenschaften beider Medien ist gerade die Voraussetzung für das Auftreten von Oberflächenwellen - folgt aus Gl. (64c) $E_y = 0$. Für das Verhältnis E_x zu E_z bzw. E_{Mx} zu E_{Mz} erhält man

$$\frac{E_x}{E_z} = - \frac{k_z}{k_x} , \quad (65a)$$

bzw.

$$\frac{E_{Mx}}{E_{Mz}} = - \frac{k_{Mz}}{k_x} . \quad (65b)$$

Imaginäre Werte für k_z und k_{Mz} führen zu einer elliptischen Polarisation (k_x reell) mit unterschiedlichem Umlaufsinn in den beiden Medien auf Grund der verschiedenen Vorzeichen von k_z bzw. k_{Mz} . Abb. 10 zeigt eine schematische Darstellung der $\vec{E}$ -Vektoren in den Bereichen $z > 0$ und $z < 0$ für $\epsilon(\omega) < 0$. Aus der Definition für das Magnetfeld $\vec{H}$ und $\vec{H}_M$ erhält man nur eine von null verschiedene Komponente H_y bzw. H_{My} , d.h. die Oberflächenwellen sind transversal magnetisch polarisiert (TH).

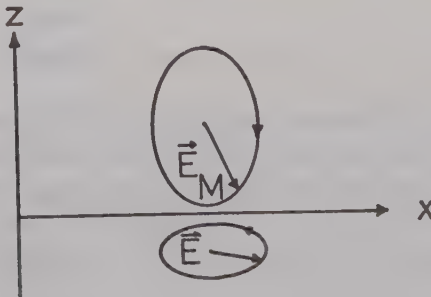


Abb. 10

Schematische Darstellung des elektrischen Feldes für elektromagnetische Oberflächenwellen.

Eine Dispersionsrelation $\omega = \omega(k_x)$ läßt sich aus der Determinante des Gleichungssystems (64) ableiten. Für nichttriviale Lösungen muß die Determinante gleich null sein. Aus der Bedingung folgt die implizite Dispersionsrelation:

$$\frac{k_{Mz}}{k_z} = \frac{\epsilon_M}{\epsilon(\omega)} \quad (66)$$

oder mit den Ausdrücken für k_{Mz} und k_z (Gl.(61))

$$k_x^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\epsilon(\omega) \epsilon_M}{\epsilon(\omega) + \epsilon_M} \quad (67)$$

Gl.(67) liefert reelle k_x -Werte für negative $\epsilon(\omega) < -\epsilon_M$ und für positive Werte von $\epsilon(\omega)$. Für $\epsilon(\omega) < -\epsilon_M$ erhält man die oben behandelten Oberflächenwellen. Ein positives $\epsilon(\omega)$ liefert die Bedingung $k_x^2 < \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_M$, was reelle Werte für k_z und k_{Mz} zur Folge hat. In der Anordnung von Abb.9 existieren für positives $\epsilon(\omega)$ keine an die Oberfläche gebundenen Grenzsichtwellen mehr, sondern eine einfallende Welle im Medium M und eine gebrochene Welle im Kristall. Dies stellt gerade den Brewsterfall der Reflexionsfreiheit für TH-Wellen dar. Es ist üblich, Grenzsichtwellen, bei denen sich jeweils nur eine Welle in beiden Medien ausbreitet, als Oberflächenwellen zu bezeichnen /107/. Brewsterwellen sind streng genommen keine Oberflächenwellen, da sie für beliebige Werte von $|z|$ existieren. Ihre Dispersionskurven gehen stetig in die der Oberflächenwellen, die innerhalb der Reststrahlenbanden liegen über (Abb.11). Im ungedämpften Fall unterscheidet man deshalb an die Oberfläche gebundene Grenzsichtwellen (Pano- wellen) ($\epsilon(\omega) < -\epsilon_M$) und nicht an die Oberfläche gebundene Grenzsichtwellen (Brewsterwellen) für $\epsilon(\omega) > 0$ /49,107, 129,130/. Diese Unterscheidung ist nicht mehr möglich, wenn

die Dämpfung berücksichtigt wird /49/. Auf Grund der komplexen Dielektrizitätsfunktion sind auch Grenzschichtwellen außerhalb der Reststrahlenbanden an die Oberfläche gebunden. Diese Art von Oberflächenwellen, die sowohl für positive als negative Werte des Realteils von $\tilde{\epsilon}(\omega)$ existieren, werden die Anlehnung an /107/ im folgenden Zenneckwellen genannt (siehe 3.1.2.).

Da Fanowellen bei genügender Entfernung von der Oberfläche verschwinden, werden sie auch als nichtstrahlend bezeichnet, während Brewsterwellen - sie existieren für beliebige Werte von $|z|$ - strahlende Moden darstellen. Entsprechend klassifiziert man die Existenzbereiche der beiden Wellentypen. Der Bereich $k^2 < \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_M$ wird strahlend (radiative), $k^2 > \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_M$ nicht strahlend (non radiative) bezeichnet. Auch diese Unterscheidung ist bei Berücksichtigung der Dämpfung - Zenneckwellen - nicht mehr möglich.

Für Frequenzen mit $\epsilon(\omega) = -\epsilon_M$ wird k_x in Gl. (67) unendlich. Dies bedeutet für Oberflächen-Phononpolaritonen, daß der Photonenanteil der gemischten Elementaranregung verschwindet. Im Grenzfall $k_x \rightarrow \infty$ existiert nur noch die rein mechanische Elementaranregung, die sich an der Oberfläche ausbreitet. Analog zu den rein mechanischen Elementaranregungen im Volumen, den Phononen, wird sie Oberflächenphonon genannt. Die Frequenz des Oberflächenphonons ist durch die Beziehung

$$\epsilon(\omega_s) = -\epsilon_M \quad (68)$$

gegeben.

Der Verlauf der Dispersionskurven von Fano- und Brewsterwellen ist am Beispiel eines Kristalls mit einem polaren optischen Phonon in Abb. 11 qualitativ dargestellt.

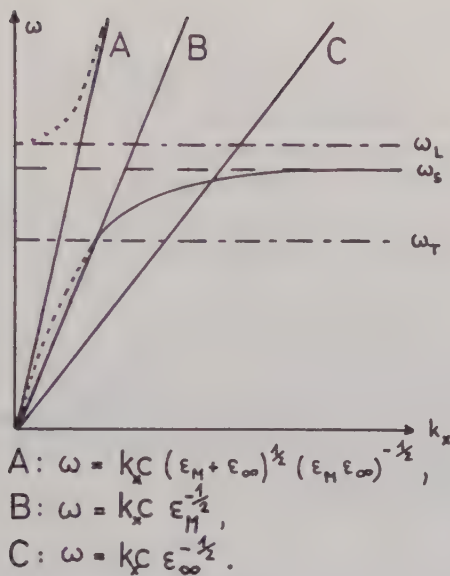


Abb. 11

Qualitativer Verlauf der Dispersion von Brewster- und Fanowellen an einem Kristall mit einem polaren optischen Phonon. ----: Brewsterwellen, —: Fanowellen.

In Analogie zur Dispersionsgerade der Photonen im Medium M $k_x^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_M$ und der ungekoppelten Photonen im Kristall $k_x^2 = (\omega^2/c^2) \epsilon_\infty$ lässt sich eine Dispersionsgerade der ungekoppelten Oberflächenphotonen angeben, für die

$$k_x^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\epsilon_\infty \epsilon_M}{\epsilon_\infty + \epsilon_M} \quad (69)$$

gilt.

3.1.2. Zenneckwellen

Im letzten Abschnitt wurde eine Dämpfung der behandelten elektromagnetischen Oberflächenwellen innerhalb des Kristalls nicht berücksichtigt. Da in einem realen Kristall das Gitterpotential Anharmonizitäten aufweist, spielt für Oberflächen-Phononpolaritonen in Frequenzbereichen starker Kopplung der Photonen mit den Oberflächenphononen die Dämpfung eine wesentliche Rolle. In dem makroskopischen Formalismus für elektromagnetische Oberflächenwellen wird die Dämpfung durch Einführung einer komplexen Dielektrizitätsfunktion $\hat{\epsilon}(\omega)$ berücksichtigt. Die Gleichungen in 3.1.1. behalten für komplexes $\hat{\epsilon}(\omega)$ formal ihre Gültigkeit, nur müssen die bisher reellen Größen $\vec{k}$ und ω als komplexwertig angesehen werden. Mit komplexem Wellenvektor

$$\vec{\tilde{k}} = \text{Re } \vec{\tilde{k}} + i \text{Im } \vec{\tilde{k}} \quad (70)$$

und komplexer Frequenz

$$\tilde{\omega} = \text{Re } \tilde{\omega} - i \text{Im } \tilde{\omega} \quad (71)$$

ergeben sich für die elektrischen Felder (60) folgende Änderungen:

$z > 0$

$$\vec{E}_M(x, y, z) = \vec{E}_M(z) \exp \left\{ i \left(\text{Re } \tilde{k}_x x - \text{Re } \tilde{\omega} t \right) \right\} \cdot \exp \left\{ - \text{Im } \tilde{k}_x x + \text{Im } \tilde{\omega} t \right\} \quad (72a)$$

mit

$$\vec{E}_M(\vec{z}) = \vec{E}_M \exp \left\{ i \left(\text{Re } \tilde{k}_{Mz} z - \text{Im } \tilde{k}_{Mz} z \right) \right\} ; \quad (72b)$$

$z < 0$

$$\vec{E}(x, z) = \vec{E}(z) \exp \{ i(\operatorname{Re} \tilde{k}_x x - \operatorname{Re} \tilde{\omega} t) + \operatorname{Im} \tilde{k}_x x + \operatorname{Im} \tilde{\omega} t \} \quad (72c)$$

mit

$$\vec{E}(z) = \vec{E} \exp \{ i(\operatorname{Re} \tilde{k}_x x) + \operatorname{Im} \tilde{k}_x z \} \quad (72d).$$

Aus den Gleichungen (72) läßt sich erkennen, daß eine Unterscheidung von Brewster- und Fanowellen, wie sie im Fall ohne Dämpfung vorgenommen wurde, hier nicht mehr möglich ist. Sobald der Imaginärteil von $\tilde{\epsilon}(\omega)$ von null verschieden ist, liefern die komplexen Größen $\tilde{k}_{Mz}$ und $\tilde{k}_z$ einen exponentiellen Abfall der Felder in z -Richtung. Die Welle ist deshalb für positive und negative Werte von $\operatorname{Re} \tilde{\epsilon}(\omega)$ an die Oberfläche gebunden. Auch eine Einteilung in strahlende und nichtstrahlende Moden ist nicht mehr erforderlich. Die Grenzschichtwelle muß im Fall $\operatorname{Im} \tilde{\epsilon}(\omega) \neq 0$ für alle Werte von $\operatorname{Re} \tilde{\epsilon}(\omega)$ als nichtstrahlend bezeichnet werden. Man nennt diese Art von Oberflächenwellen Zenneckwellen /107/.

Eine Abhängigkeit $\operatorname{Re} \tilde{\omega}(\operatorname{Re} \tilde{k}_x)$ läßt sich aus der Dispersionsrelation

$$\tilde{k}_x = \operatorname{Re} \tilde{k}_x + i \operatorname{Im} \tilde{k}_x = \frac{\tilde{\omega}}{c} \left(\frac{\tilde{\epsilon}(\omega) \epsilon_M}{\tilde{\epsilon}(\omega) + \epsilon_M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (73)$$

allein nicht berechnen, da (14) nur zwei Gleichungen für 4 Unbekannte enthält ((73) gilt für Real- und Imaginärteil

von $\tilde{\epsilon}(\omega)$). Die Dispersionskurven $\text{Re} \tilde{\omega}(\text{Re} \tilde{k}_x)$ werden gewöhnlich für die beiden Fälle $\text{Im} \tilde{\omega} = 0$ und $\text{Im} \tilde{k}_x = 0$ berechnet /130,131/. Man bezeichnet den ersten Fall als rein räumliche Dämpfung /130/, den zweiten Fall als rein zeitliche Dämpfung /131/. Der Verlauf der Dispersionskurven von Oberflächen-Phononpolaritonen mit rein zeitlicher Dämpfung ist analog zum ungedämpften Fall in Abb.11. Für rein räumliche Dämpfung ergeben sich Dispersionskurven mit Umkehrpunkten bei endlichen Werten von $\text{Re} \tilde{k}_x$ und rückläufige Zweige. Abb.12 demonstriert qualitativ den Verlauf der Dispersionskurven für rein räumliche gedämpfte Oberflächen-Phononpolaritonen, der dem Verlauf für rein zeitliche Dämpfung in Abb.11 entspricht.

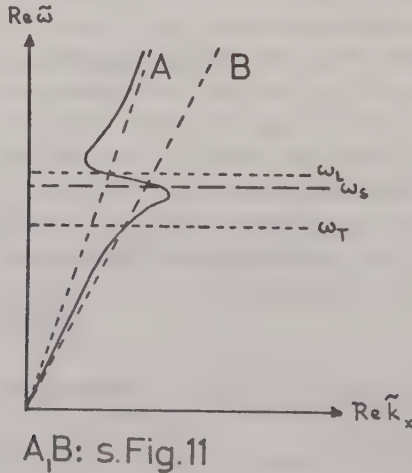


Abb. 12

Dispersion für Oberflächen-Phononpolaritonen mit rein räumlicher Dämpfung an einem isotropen Kristall mit einem polaren optischen Phonon.

3.2. Einachsige Kristalle

3.2.1. Oberflächenwellen mit gemischter Polarisation

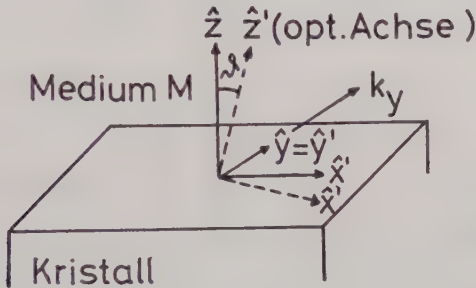


Abb. 13

Anordnung zur Untersuchung von Oberflächen-Phonon-polaritonen an einachsigen Kristallen.

In Abb.13 befindet sich im unteren Halbraum ($z < 0$) ein einachsiger Kristall, dessen optische Eigenschaften ein frequenzabhängiger Dielektrizitätstensor $\underline{\epsilon}(\omega)$ charakterisiert. Der Halbraum $z > 0$ besteht aus einem isotropen Dielektrikum M mit $\epsilon_M \gg 1$. Eine Dämpfung der Oberflächenwellen innerhalb des Kristalls wird zunächst nicht berücksichtigt, d.h. die Komponenten von $\underline{\epsilon}(\omega)$ sind reell. Die Einheitsvektoren $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}'$ geben die Richtung der Hauptachsen des Dielektrizitätstensors an, $\hat{z}'$ ist die Richtung der optischen Achse. Das orthonormale raumfeste Koordinatensystem $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ bezieht sich auf die Oberfläche des Kristalls. Im Basissystem $B'(\hat{x}', \hat{y}', \hat{z}')$ hat $\underline{\epsilon}(\omega)$ Diagonalform mit den Elementen $\epsilon_x', \epsilon_y', \epsilon_z'$. Die beiden Orthonormal-Systeme $B(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ und $B'(\hat{x}', \hat{y}', \hat{z}')$ können durch eine lineare orthogonale Transformation $\mathcal{T}$ ineinander übergeführt werden.

$$\mathcal{T}: B \rightarrow B' , \quad \mathcal{T}^+: B' \rightarrow B \quad (74)$$

Der Operator $\mathcal{T}$ ist durch den Kristallschnitt vollständig bestimmt und kann als bekannt vorausgesetzt werden. Für die Anordnung in Abb.13 hat $\mathcal{T}$ die Form:

$$\mathcal{T} = \begin{pmatrix} \cos \mathcal{A} & 0 & -\sin \mathcal{A} \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \mathcal{A} & 0 & \cos \mathcal{A} \end{pmatrix}. \quad (25)$$

$\mathcal{A}$ bezeichnet den Winkel zwischen optischer Achse $\hat{z}'$ und der Oberflächennormale $\hat{z}$.

Bei beliebiger Orientierung der optischen Achse in der geometrischen Anordnung von Abb.13 können die Maxwell'schen Gleichungen und Grenzbedingungen an der Oberfläche nicht mehr durch den Ansatz einer Welle in jedem Medium erfüllt werden. Innerhalb des Kristalls besteht eine elektromagnetische Oberflächenwelle aus zwei Wellen mit verschiedenen Abklingkonstanten k_{1z} und k_{2z} /47/. Eine Konsequenz daraus ist, daß die Oberflächenwelle nicht transversal magnetisch polarisiert ist, sondern aus einem TE und TH-Anteil besteht. TH-Lösungen sind nur für bestimmte Richtungen der optischen Achse und des Wellenvektors $\vec{k}$ möglich /32/ (s. S.61). In der Anordnung von Abb.13 weisen Grenzschichtwellen, die sich in $\hat{y}$ -Richtung ausbreiten, gemischte Polarisation auf; für $\mathcal{A} = 0$ und $\mathcal{A} = \frac{\pi}{2}$ ergeben sich TH-Wellen, ebenso für beliebiges $\mathcal{A}$ bei Ausbreitung in $\hat{x}$ -Richtung ($k_y = 0$) /48/.

Für den Fall $k_x = 0$ kann das elektrische Feld innerhalb des Kristalls durch die Gleichung

$$\vec{E}(x, y, z) = \vec{E}(z) \exp \{i(k_y y - \omega t)\} \quad (75)$$

mit

$$\vec{E}(z) = \vec{E}_1 \exp i k_{1z} z + \vec{E}_2 \exp i k_{2z} z \quad (76)$$

beschrieben werden.

k_{1z} und k_{2z} können aus der verallgemeinerten Fresnelgleichung für elektromagnetische Wellen innerhalb des Kristalls

$$F(k_x, k_y, k_z, \omega) = \sum_{\alpha} \frac{\epsilon_{\alpha}' (\sum_{\beta} T_{\alpha\beta} k_{\beta})^2}{n^2 - \epsilon_{\alpha}'} = 0 \quad (23)$$

berechnet werden. Die Summation erfolgt über $\alpha = x, y, z$ mit $n^2 = c^2 \vec{k} \cdot \vec{k} / \omega^2$.

Es ergeben sich die beiden Lösungen

$$k_{1z} = - \left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_1 - k_y^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (77)$$

$$k_{2z} = - \left[\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{\parallel} - k_y^2 \right) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (78)$$

$\epsilon_{\parallel}$ bzw. $\epsilon_{\perp}$ sind die Komponenten des Dielektrizitätstensors parallel bzw. senkrecht zur optischen Achse $\hat{z}'$. ϵ_z ist durch den Ausdruck (siehe auch 2.5.)

$$\epsilon_z = \epsilon_{\parallel} \cos^2 \mathcal{N} + \epsilon_{\perp} \sin^2 \mathcal{N} \quad (79)$$

gegeben. Eine analoge Beziehung wurde bei der Behandlung der Richtungsdispersion in 2.5. (Gl.57) abgeleitet.

Gl.(77) entspricht der ordentlichen, Gl.(78) der außerordentlichen Welle in 2.3.2.

Der Ansatz für das elektrische Feld außerhalb des Kristalls ist analog zu 3.1.

$$\vec{E}_M(x, y, z) = \vec{E}_M(z) \exp \{ i(k_y y - \omega t) \} \quad (80a)$$

mit

$$\vec{E}_M(z) = \vec{E}_M \exp i k_{Mz} z \quad (80b)$$

und

$$k_{Mz} = \left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_M - k_y^2 \right)^{1/2}. \quad (81)$$

Die Amplituden $\vec{E}_1$, $\vec{E}_2$, $\vec{E}_M$ sind so zu wählen, daß die Maxwell'schen Gleichungen in beiden Medien und die Grenzbedingungen (63) erfüllt werden. Dies führt zu einem homogenen linearen Gleichungssystem mit neun Gleichungen für die neun Komponenten von $\vec{E}_1$, $\vec{E}_2$, $\vec{E}_M$.

$$E_{Mx} = E_{1x} + E_{2x}, \quad (82a)$$

$$E_{My} = E_{1y} + E_{2y}, \quad (82b)$$

$$k_y E_{Mz} - k_{Mz} E_{My} = k_y E_{1z} - k_{1z} E_{1y} + k_y E_{2z} - k_{2z} E_{2y}, \quad (82c)$$

$$k_{Mz} E_{Mx} = k_{1z} E_{1x} + k_{2z} E_{2x}, \quad (82d)$$

$$k_y E_{1y} + k_{1z} E_{1z} = 0, \quad (82e)$$

$$E'_{1z} = 0, \quad (82f)$$

$$k_y E_{My} + k_{Mz} E_{Mz} = 0, \quad (82g)$$

$$k_y E'_{2x} = -\sin \vartheta k_{2z} E'_{2y}, \quad (82h)$$

$$\cos \vartheta k_{2z} E'_{2y} = k_y \frac{n^2 - \epsilon_1}{n^2 - \epsilon_1} E'_{2z}, \quad (82i)$$

$$n^2 = (c^2/\omega^2) \vec{k} \cdot \vec{k}. \quad (83)$$

Die ersten vier Gleichungen sind aus den Grenzbedingungen (63) abgeleitet; für den ordentlichen Anteil von $\vec{E}$ gilt $\text{div } \vec{E}_1 = 0$ (Gl. 82e). Der ordentliche Anteil ist immer senkrecht zur optischen Achse polarisiert, d.h. im Basissystem B' gilt $E'_{1z} = 0$ (82f). Weiterhin gilt $\text{div } \vec{E}_M = 0$ (Gl. 82g), Gl. (82h) und Gl. (82i) sind aus der allgemeinen Beziehung für die Eigenvektoren des außerordentlichen elektrischen Feldes $\vec{E}_2$ innerhalb des Kristalls abgeleitet

$$E'_\alpha = \frac{k'_\alpha}{k'_\beta} \frac{n^2 - \epsilon'_\beta}{n^2 - \epsilon'_\alpha} E'_\beta \quad (24)$$

mit $\alpha = 2x$ bzw. $2y$ und $\beta = 2y$ bzw. $2z$.

Das Gleichungssystem (82) hat nur eine nichttriviale Lösung, wenn die Determinante der Koeffizienten gleich null ist. Aus dieser Bedingung läßt sich folgende implizite Dispersionsrelation angeben:

$$k_y^2 \cos^2 \vartheta (k_{1z} - k_{Mz}) (\epsilon_M k_{2z} - \epsilon_1 k_{Mz}) + \\ + (\omega^2/c^2) \epsilon_1 \sin^2 \vartheta (k_{2z} - k_{Mz}) (\epsilon_M k_{1z} - \epsilon_1 k_{Mz}) = 0. \quad (84)$$

Durch die nichtlineare Beziehung (84) wird die Dispersion $\omega = \omega(k_y)$ der Oberflächen-Phononpolaritonen vollständig beschrieben. Diese Formel für einachsige Kristalle ist in den Arbeiten von Lyubimov und Sannikov /46/ ohne Diskussion enthalten. Die analoge Behandlung von gemischt polarisierten Oberflächenwellen an zweiachsigen Kristallen wurde am Beispiel von Oberflächen-Magnetoplasmonen von Wallis et al. /45/ durchgeführt. Die Dispersionskurven von Oberflächen-Phononpolaritonen an allgemeinen Schnitten einachsiger Kristalle ($0 < \vartheta < \frac{\pi}{2}$) nach Gl.(84) werden im Abschnitt 3.4. (S.79) ausführlich diskutiert. Zunächst sollen jedoch einige Spezialfälle behandelt werden, die zu transversal magnetisch polarisierten (TH) Oberflächen-Phononpolaritonen führen. Bedingung für das Auftreten von TH-polarisierten Oberflächen-Phononpolaritonen ist, daß eine Hauptachse des Dielektrizitätstensors parallel zur Oberfläche und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Oberflächenwelle verläuft /48/.

3.2.2. TH-polarisierte Oberflächenwellen

3.2.2.1. Ordentliche Oberflächen-Phononpolaritonen

Verläuft die optische Achse in Abb.13 senkrecht zur Oberfläche parallel zu $\hat{z}$ ($\hat{n} = \frac{\hat{z}}{n}$) so reduziert sich Gl.(84) auf die Bedingung

$$\epsilon_M k_{1z} - \epsilon_L k_{Mz} = 0. \quad (85)$$

Das elektrische Feld besteht in diesem Fall nur aus dem ordentlichen Term $\vec{E}_1$ ($\vec{E}_2 = \vec{0}$). $\vec{E}_2 = \vec{0}$ führt in Gl.(82d) zur Bedingung

$$k_{Mz} E_{Mx} = k_{1z} E_{1x}. \quad (86)$$

Da Lösungen mit $k_{Mz} = k_{1z}$ nicht in Betracht kommen, folgt daraus $E_{Mx} = E_{1x} = 0$. Ähnlich wie in 3.1.1. hat das elektrische Feld nur eine Komponente in Ausbreitungsrichtung $\hat{y}$ und eine Komponente senkrecht zur Oberfläche. Für das Magnetfeld bedeutet dies transversale Polarisation in $\hat{x}$ -Richtung. Ordentliche Oberflächen-Phononpolaritonen sind demnach wie im isotropen Fall TH-Wellen.

Mit den Werten für k_{1z} und k_{Mz} ergibt sich die Dispersionsrelation der ordentlichen Oberflächen-Phononpolaritonen

$$k_y^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\epsilon_L \epsilon_M}{\epsilon_L + \epsilon_M}. \quad (87)$$

Diese Dispersionsrelation ist identisch mit der im isotropen Fall. Der Verlauf der Dispersionskurven ist genau wie in Abb.11 für die Oberflächen-Phononpolaritonen. Am Beispiel α -Quarz wurden die ordentlichen Oberflächen-Phononpolaritonen ausführlich in /14/ diskutiert.

3.2.2.2. Außerordentliche Oberflächen-Phononpolaritonen

Für $\mathcal{N} = 0$ in Abb.13 ergibt sich aus Gl.(84) die Relation

$$\epsilon_M k_{2z} - \epsilon_{\perp} k_{Mz} = 0. \quad (88)$$

Das elektrische Feld innerhalb des Kristalls besteht in dieser Geometrie nur aus dem außerordentlichen Anteil $\vec{E}_2$ ($\vec{E}_1 = \vec{0}$). Es ergeben sich wieder TH-Lösungen, da nach (82d)

$$k_{Mz} E_{My} = k_{2z} E_{2x} \quad (E_{1x} = 0) \quad (89)$$

$E_{My} = E_{2x} = 0$ folgt.

k_{Mz} und k_{2z} eingesetzt in Gl.(89) ergibt die Dispersion der außerordentlichen Oberflächen-Phononpolaritonen:

$$k_y^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_M \epsilon_{\parallel} \frac{\epsilon_{\perp} - \epsilon_M}{\epsilon_{\parallel} \epsilon_{\perp} - \epsilon_M^2}. \quad (90)$$

Bei Vernachlässigung der Dämpfung existieren an die Oberfläche gebundene Wellen nur, wenn k_{2z} in (78) für $\mathcal{N} = 0$ rein imaginär wird. Für $\mathcal{N} = 0$ folgt

$$k_{2z} = - \left[\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}} \left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{\parallel} - k_y^2 \right) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (91)$$

Imaginäre Werte für k_{2z} sind nur möglich für $\epsilon_{\perp} < 0$. Da in Gl. (90) zusätzlich noch $\epsilon_{\parallel}$ eingeht, können zwei Möglichkeiten auftreten:

A. $\epsilon_{\perp} < 0, \epsilon_{\parallel} < 0$

In diesem Fall ist die Wurzel (91) und k_{Mz} für alle $k_y > \frac{\omega}{c} \epsilon_M^{\frac{1}{2}}$ imaginär. Man erhält eine Dispersionskurve, die für $k_y \rightarrow \infty$ gegen eine Grenzfrequenz ω_s strebt, die durch die Beziehung

$$\epsilon_{\perp}(\omega_s) \epsilon_{\parallel}(\omega_s) - \epsilon_M = 0 \quad (92)$$

implizit gegeben ist.

B. $\epsilon_{\perp} < 0, \epsilon_{\parallel} > 0$

Für positives $\epsilon_{\parallel}$ und negatives $\epsilon_{\perp}$ wird (91) nur imaginär, wenn

$$k_y < \frac{\omega}{c} \epsilon_{\parallel}^{\frac{1}{2}} \quad (93)$$

und

$$k_y > \frac{\omega}{c} \epsilon_M^{\frac{1}{2}} \quad (94)$$

erfüllt ist. Oberflächenwellen existieren deshalb nur in Frequenzbereichen mit

$$0 < \epsilon_M < \epsilon_{\parallel}. \quad (95)$$

Die Bedingungen (93) und (94) zeigen, daß Oberflächen-Phononpolaritonen in diesem Fall nur für endliche Werte von k_y möglich sind. Bei Vernachlässigung der Dämpfung beginnt die Dispersionskurve am Schnittpunkt der Geraden $k_y = \frac{\omega}{c} \epsilon_M^{1/2}$ mit der Dispersionskurve der außerordentlichen Phononpolaritonen $k_y = \frac{\omega}{c} \epsilon_{\parallel}^{1/2}$ und endet am Schnittpunkt der Kurve $k_y = \frac{\omega}{c} \epsilon_{\parallel}^{1/2}$ mit der Frequenz des longitudinalen ordentlichen Phonons ($\epsilon_{\perp} = 0$). Da diese Art von Oberflächen-Phononpolaritonen nur für endliche k_y -Werte existieren, fehlt hier ein entsprechendes Oberflächenphonon. Es ist hier keine rein mechanische Elementaranregung im Kristall vorhanden, die dem Oberflächen-Phononpolariton zuzuordnen wäre. Man nennt diese Art von Oberflächenwellen virtuell angeregt /61/, im Gegensatz zu den reell angeregten, die für $k_y \rightarrow \infty$ existieren (Fall A). Um Verwechslungen mit virtuellen oder zerfallenden Moden zu vermeiden (3.5.2.), werden diese Art von Oberflächen-Phononpolaritonen auch als Photonen-induziert bezeichnet. Es ist in diesem Fall keine Elementaranregung vorhanden, mit der das Photon koppeln könnte. Das Oberflächen-Phononpolariton wird vielmehr durch das einfallende Photon erzeugt.

Bei Überlappung von ordentlichen und außerordentlichen Reststrahlenbändern können sowohl reell als auch virtuell angeregte Oberflächenwellen auftreten. Die Dispersionszweige sind durch ein sogenanntes Stop-Band getrennt, für das

$$0 < \epsilon_{\parallel} < \epsilon_M \quad (96)$$

gilt. In Abb. 14 ist dieser Fall qualitativ dargestellt.

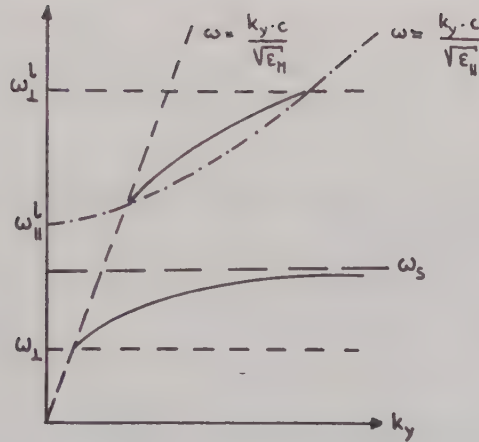


Abb. 14

Qualitativer Verlauf der Dispersion von reell und virtuell angeregten Oberflächen-Phononpolaritonen für $\lambda=0$ und $k_x=0$ in Abb. 13.

Für $\lambda=\frac{\pi}{2}$ und Ausbreitung in $\hat{x}$ -Richtung ($k_y=0$) in Abb.13 ergeben außerordentliche Oberflächenwellen mit der Dispersionsrelation

$$k_x^2 = \frac{\omega}{c} \epsilon_H \epsilon_{\perp} \frac{\epsilon_{\parallel} - \epsilon_M}{\epsilon_{\perp} \epsilon_{\parallel} - \epsilon_M^2} . \quad (97)$$

Dies ist eine zu (90) analoge Beziehung, nur mit vertauschten Werten für $\epsilon_{\perp}$ und $\epsilon_{\parallel}$. Die Bedingungen für die Existenz reell und virtuell angeregter Oberflächen-Phononpolaritonen sind in dieser Geometrie folgendermaßen zu modifizieren:

A'. $\epsilon_{\parallel} < 0, \epsilon_{\perp} < 0$

In diesem Fall ergeben sich reell angeregte Oberflächenwellen mit derselben Grenzfrequenz ω_s für $k_x \rightarrow \infty$ wie in A.

B'. $\epsilon_{\parallel} < 0, \epsilon_{\perp} > 0$

Es ergeben sich virtuell angeregte Oberflächen-Phononpolaritonen im Bereich

$$\frac{\omega}{c} \epsilon_M^{\frac{1}{2}} < k_x < \frac{\omega}{c} \epsilon_{\perp}^{\frac{1}{2}}. \quad (98)$$

Der Verlauf der Dispersionskurven für $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ und $k_y = 0$ ist in Abb. 15 schematisch dargestellt.

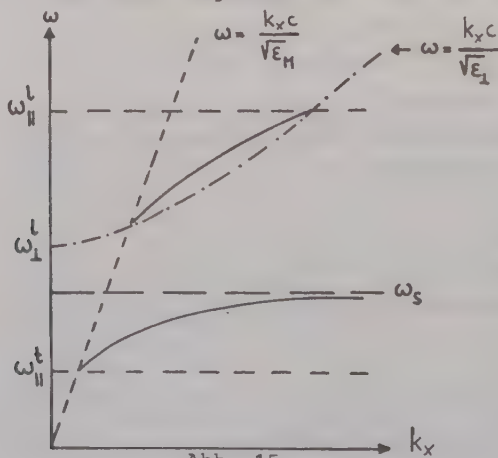


Abb. 15

Qualitativer Verlauf von reell und virtuell angeregten Oberflächen-Phononpolaritonen für $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ und $k_y = 0$ in Abb. 13.

Prinzipiell ergibt sich keine Änderung der Dispersion, nur beginnt jetzt der virtuelle Zweig am Schnittpunkt von $k_x = \frac{\omega}{c} \varepsilon_1^{1/2}$ mit der Dispersionskurve des ordentlichen Phononpolaritons $k_x = \frac{\omega}{c} \varepsilon_1^{1/2}$ und endet am Schnittpunkt von $k_x = \frac{\omega}{c} \varepsilon_1^{1/2}$ mit der Frequenz des longitudinalen außerordentlichen Phonons ($\varepsilon_{||} = 0$).

Für Zwischenwinkel $\theta \neq 0 + \frac{\pi}{2}$ und Ausbreitung in $\hat{x}$ -Richtung in Abb.13 ergeben sich die verallgemeinerten TH-polarisierten Oberflächen-Phononpolaritonen. Auf diese nicht-regulären Moden soll hier nicht näher eingegangen werden; sie sind z.B. in [14,32,48] ausführlich abgehandelt. Nicht-regulär bedeutet, daß der Abfall der Oberflächenwelle senkrecht zur Oberfläche nicht rein exponentiell wie in den hier diskutierten Fällen, sondern oszillierend vor sich geht, d.h. die z-Komponenten der Wellenvektoren sind nicht mehr imaginär, sondern komplex. Die hier behandelten TH- und gemischt-polarisierten Oberflächen-Phononpolaritonen sind regulär.

$\theta = 0$ und Ausbreitung in $\hat{x}$ -Richtung (Abb.13) führt zu außerordentlichen TH-Oberflächenwellen mit der Dispersionsrelation (90) (k_x statt k_y).

3.3. Pseudo-Oberflächenwellen und ATR-Spektren

In 3.2. wurde gezeigt, daß elektromagnetische Oberflächenwellen in allgemeinen Schnitten einachsiger Kristalle innerhalb des Kristalls eine Superposition zweier Wellen mit verschiedenen Abklingkonstanten k_{1z} und k_{2z} darstellen. Für die Abklingkonstanten gelten die in 3.2. abgeleiteten Beziehungen

$$k_{1z} = - \left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{\perp} - k_y^2 \right)^{1/2} \quad (77)$$

und

$$k_{2z} = - \left[\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_z} \left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{\parallel} - k_y^2 \right) \right]^{1/2} \quad (78)$$

mit

$$\epsilon_z = \epsilon_{\perp} \sin^2 \theta + \epsilon_{\parallel} \cos^2 \theta.$$

Für reelle $\epsilon(\omega)$ können k_{1z} und k_{2z} entweder reell oder rein imaginär sein. Es ist deshalb zu erwarten, daß für bestimmte Bereiche von ω und k_y nur eine der Größen k_{1z} und k_{2z} imaginär wird, während die andere reell bleibt. Diese Art von Oberflächenwellen, die eine Ausbreitungskomponente senkrecht zur Oberfläche innerhalb des Kristalls besitzen, werden Pseudo-Oberflächenwellen genannt und sind vor allem aus der Theorie der elastischen Oberflächenwellen bekannt /132/. Die Besonderheit der Pseudo-Wellen ist der ständige Energieverlust durch das Auftreten einer reellen z-Komponente des Wellenvektors im Inneren des Kristalls. Formal bedeutet diese Tatsache wie bei den Zenneckwellen in 3.1.2. eine Dämpfung der Oberflächenwelle, bzw. im Teilchenbild eine endliche Lebensdauer der Elementaranregung an der Oberfläche. Der Mechanismus, der dem Energieverlust zugrunde liegt, ist jedoch grundlegend verschieden zu den Annahmen in 3.1.2. Da in 3.2.1. jede Art von Dämpfung vernachlässigt wurde, lassen sich mit diesem Formalismus keine Dispersionskurven von Pseudo-Oberflächenwellen berechnen.

Das Problem des Energieverlustes von der Oberfläche in das Volumen versuchen Brion und Wallis /133/ durch folgende Methode zu eliminieren.

An Stelle eines halbumendlichen Kristalls wird eine dünne Scheibe betrachtet, deren Dicke D groß gegenüber der Polaronenwellenlänge senkrecht zu den Oberflächen ist. In dieser Probe wird der Teil der Pseudo-Oberflächenwelle, der von der Oberfläche wegläuft, zurückreflektiert, was eine stehende Welle zwischen den beiden Oberflächen zur Folge hat. Der Energieverlust ist jetzt ausgeschaltet, d.h. Dämpfung muß nicht berücksichtigt werden. Eine Dispersionsrelation kann für diesen Fall mit dem in 3.1. verwendeten Formalismus abgeleitet werden. Eine Dispersionsrelation der Pseudowellen erhalten die Autoren /133/ dann durch einen Grenzübergang $D \rightarrow \infty$. Es zeigt sich, daß diese Methode zu Ergebnissen führt, die mit der unten abgeleiteten Dispersionskurve der Pseudo-Oberflächenwellen nicht übereinstimmen. Bei der Diskussion der Pseudo-Oberflächen-Phononpolaritonen an α -Quarz wird die Diskrepanz zwischen der Theorie in /133/ und den experimentellen Ergebnissen ersichtlich. Sie wird an dieser Stelle nochmals aufgezeigt.

Eine andere Methode zur Berechnung der Dispersion von Pseudo-Oberflächenwellen wird im folgenden behandelt /47/. Berechnet wird die Reflexion $R(\omega, n_c, \alpha, d)$ einer ATR-Anordnung wie sie Abb.16 darstellt und zur experimentellen Untersuchung von Oberflächen-Phononpolaritonen verwendet wird.

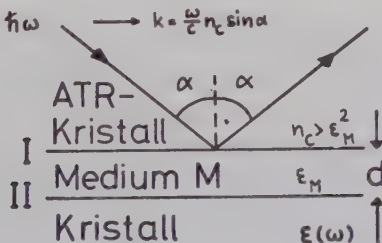


Abb. 16

ATR-Anordnung zur Untersuchung von Oberflächen-Phononpolaritonen.

Die Minima von $R(\omega, \alpha)$ für bestimmte Werte n_c und d beschreiben vollständig die Dispersion der Oberflächen-Phonon-polaritonen und Pseudo-Oberflächenwellen im $(\omega, \vec{k})$ -Diagramm. Minimale Reflexion bedeutet in der Anordnung von Abb.16, daß einfallende Photonen von der an die Oberfläche gebundenen Elementaranregung absorbiert werden, bzw. daß Resonanz zwischen der einfallenden Welle und der Oberflächenwelle auftritt. Findet keine Wechselwirkung zwischen einfallender Strahlung und der Oberflächenwelle statt, so erhält man teilweise Reflexion an der Kristalloberfläche II oder im Bereich $n_c \sin \alpha > \epsilon_H^2$ Totalreflexion an der Grenzfläche I. Im Falle der Totalreflexion erfolgt die Kopplung mit den Oberflächen-Phononpolaritonen über eine quergedämpfte Oberflächenwelle, die sich an der Grenzfläche I im Medium M ausbreitet. Die Eindringtiefe dieser Welle in den Kristall ist abhängig von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung /130/. Der Abstand d ist deshalb so zu wählen, daß die Eindringtiefe genügt, um eine Wechselwirkung mit den Oberflächen-Phononpolaritonen zu ermöglichen. Durch geeignete Wahl von n_c lassen sich verschiedene Wellenvektorbereiche überstreichen, insbesondere der Bereich $k > \frac{\omega}{c} \epsilon_H^{\frac{1}{2}}$ für $n_c > \epsilon_H^2$. Bei der üblichen Reflexionstechnik - direkte Einstrahlung aus dem Medium M ($d=0$, $n_c = \epsilon_H^2$) - erhält man nur k -Werte links von der Lichtgeraden $k = \frac{\omega}{c} \epsilon_H^{\frac{1}{2}}$ ($k = \frac{\omega}{c} \epsilon_H^{\frac{1}{2}} \sin \alpha < \frac{\omega}{c} \epsilon_H^{\frac{1}{2}}$).

Diese Methode der Berechnung von Dispersionskurven hat den Vorteil, daß bei Verwendung einer komplexen Dielektrizitätsfunktion Dämpfungseffekte mit erfaßt werden. Ein möglicher Einfluß des ATR-Prismas auf die Dispersion von Oberflächenpolaritonen ist ebenfalls berücksichtigt. Bei Verwendung von kleinen Abständen d in Abb.16 tritt z.B. eine zusätzliche Strahlungsdämpfung auf, die ihre Ursache darin hat, daß der Anteil der Oberflächenwelle im Medium M sich zum Teil innerhalb des ATR-Prismas ausbreitet /24,136/. Der Einfluß der Dämpfung und der experimentellen Anordnung auf die Dispersion von Oberflächen-Phononpolaritonen wird im Abschnitt 3.5. ausführlich diskutiert.

3.3.1. Vielschicht-Reflexionsformeln.

Die Berechnung der Reflexion $R(\omega, n_c, \alpha, d)$ in der geometrischen Anordnung von Abb.16 erfordert die Berücksichtigung von Reflexion und Brechung an zwei Grenzflächen. Eine explizite Beziehung für R läßt sich nur für isotrope Kristalle /134/ angeben. Für anisotrope Kristalle ist die Ableitung einer expliziten Reflexionsformel nur möglich, wenn die Hauptachsen des Dielektrizitätstensors $\hat{x}', \hat{y}', \hat{z}'$ mit den Hauptrichtungen $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ übereinstimmen (Abb.17) /135/.

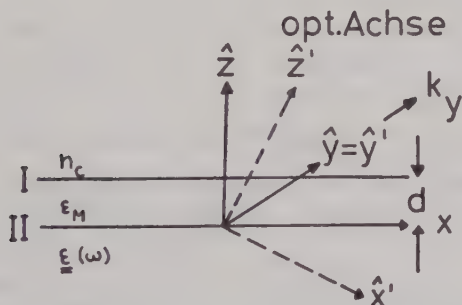


Abb. 17

Geometrie zur Berechnung der Reflexion einer experimentellen ATR-Anordnung. Die Grenzflächen I und II liegen in der (x-y)-Ebene.

Bei einachsigen Kristallen mit beliebiger Orientierung der optischen Achse $\hat{z}'$ in Abb. 17 ist es zweckmäßig, die Reflexion numerisch nach der folgenden Methode zu berechnen /47/.

In der Geometrie von Abb.17 wird das elektrische Feld der einfallenden Welle im ATR-Kristall mit $\vec{E}_C^i$ und im Medium M mit $\vec{E}_M^i$ bezeichnet; entsprechend das elektrische Feld der reflektierten Welle $\vec{E}_C^r$ und $\vec{E}_M^r$. Die z-Komponenten der zugehörigen Wellenvektoren sind

$$k_{Cz}^i = - \left(\frac{\omega^2}{c^2} n_C^2 - k_y^2 \right)^{1/2}, \quad (99)$$

$$k_{Cz}^r = - k_{Cz}^i, \quad (100)$$

$$k_{Mz}^i = - \left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_M - k_y^2 \right)^{1/2}, \quad (101)$$

$$k_{Mz}^r = - k_{Mz}^i. \quad (102)$$

Die Wellenvektorkomponenten k_{1z} und k_{2z} des ordentlichen Anteils $\vec{E}_1$ und des außerordentlichen Anteils $\vec{E}_2$ des elektrischen Feldes innerhalb des Kristalls erfüllen Gl.(77) und Gl.(78).

Für die Komponenten von $\vec{k}$ parallel zu den Grenzflächen gilt z.B. bei Ausbreitung in $\hat{y}$ -Richtung

$$k_y = \frac{\omega}{c} n_C(\omega) \sin \alpha.$$

Die sechs Felder $\vec{E}_C^i, \vec{E}_C^r, \vec{E}_M^i, \vec{E}_M^r, \vec{E}_1, \vec{E}_2$ müssen die Maxwell'schen Gleichungen im entsprechenden Medium und die elektromagnetischen Grenzbedingungen an beiden Oberflächen erfüllen. $\vec{E}_C^i$ kann als a priori bekannte Größe angenommen werden, die durch die Gleichung

$$\vec{E}_C^i(T_H) = \text{const} \quad (0, \cos \alpha, \sin \alpha) \quad (103a)$$

für TH-polarisierte einfallende Strahlung und durch

$$\vec{E}_C^i(TE) = \text{const} (1, 0, 0) \quad (103b)$$

für TE-polarisierte einfallende Strahlung gegeben ist. Es verbleiben dann noch 15 Feldkomponenten, die bestimmt werden müssen.

Eine Anwendung der Grenzbedingungen an der Oberfläche I ergibt vier inhomogene lineare Gleichungen für die Komponenten von $\vec{E}_C^r$, $\vec{E}_M^i$, und $\vec{E}_M^r$. Aus den Grenzbedingungen an der Kristalloberfläche II gewinnt man weitere vier inhomogene lineare Gleichungen für die Komponenten von $\vec{E}_M^i$, $\vec{E}_M^r$, $\vec{E}_1$ und $\vec{E}_2$. Die noch fehlenden 7 Gleichungen lassen sich aus den Maxwell'schen Gleichungen ableiten. Es gilt

$$\text{div } \vec{E}_C^r = 0, \quad (104a)$$

$$\text{div } \vec{E}_M^i = 0, \quad (104b)$$

$$\text{div } \vec{E}_M^r = 0, \quad (104c)$$

$$\text{div } \vec{E}_1 = 0, \quad (104d)$$

$$\sin \lambda E_{1x} + \cos \lambda E_{1z} = 0, \quad (104e)$$

$$(\cos \lambda (n^2 - \epsilon_1) (\cos \lambda E_{2x} - \sin \lambda E_{2z}) = -\sin \lambda (n^2 - \epsilon_1) (\sin \lambda E_{2x} + \cos \lambda E_{2z}), \quad (104f)$$

$$\cos \lambda k_{2z} (n^2 - \epsilon_1) E_{2y} = k_y (n^2 - \epsilon_1) (\sin \lambda E_{2x} + \cos \lambda E_{2z}) \quad (104g)$$

wobei

$$n^2 = \frac{c^2}{\omega^2} (k_y^2 + k_{2z}^2). \quad (105)$$

Die Gültigkeit von Gl.(104a) bis Gl.(104c) folgt aus der Annahme, daß Medium 1 und Medium 2 in Abb.17 isotrop sind. Gl.(104d) und Gl.(104e) ergeben sich aus der Tatsache, daß die ordentlichen Phononpolaritonen in einachsigen Kristallen

transversal sind Gl.(104d) und das elektrische Feld in der isotropen Ebene senkrecht zur optischen Achse $\hat{z}'$ polarisiert ist Gl.(104e). Analog zu 3.2.1. sind Gl.(104f) und Gl.(104g) aus der Beziehung

$$E'_{2\alpha} = \frac{k'_{2\alpha}}{k'_{2\beta}} \frac{n^2 - \epsilon_\beta}{n^2 - \epsilon_\alpha} E'_{2\beta} \quad (24)$$

für die Komponenten von $\vec{E}_2$ mit $E'_{2\beta} = E'_{2z}$ und der Transformation $\mathcal{T}$ (25) abgeleitet.

Eine numerische Lösung des Gleichungssystems ergibt die einzelnen Komponenten der elektrischen Felder in den verschiedenen Bereichen der ATR-Anordnung. Die Reflexion R errechnet sich aus dem Verhältnis

$$R = \frac{|\vec{E}_c^r|^2}{|\vec{E}_c^i|^2} \quad (106).$$

Da bei beliebiger Orientierung der optischen Achse der reflektierte Strahl gemischt polarisiert ist, kann R in zwei Anteile aufgespalten werden.

$$R^{TH} = \frac{|\vec{E}_{cy}^r|^2 + |\vec{E}_{cz}^r|^2}{|\vec{E}_c^i|^2} \quad (107)$$

$$R^{TE} = \frac{|\vec{E}_{cx}^r|^2}{|\vec{E}_c^i|^2} \quad (108).$$

Wählt man für $\vec{E}_c^i$ die beiden Möglichkeiten Gl.(103a) und Gl.(103b), so können die Kombinationen R_{TH}^{TE} oder R_{TH}^{TH} bzw.

R_{TE}^{TE} oder R_{TH}^{TE} berechnet werden. Der untere Index bezeichnet dabei die Polarisation der einfallenden Strahlung, der obere Index die Polarisation des reflektierten Anteils. Für die Untersuchung der Oberflächen-Phononpolaritonen sind die Kombinationen R_{TH}^{TH} und R_{TH}^{TE} relevant.

In den bereits erwähnten Spezialfällen, bei denen die optische Achse $\hat{z}'$ mit einer der Hauptrichtungen $\hat{x}$, $\hat{y}$, $\hat{z}$ übereinstimmt, kann R explizit berechnet werden. Da in diesem Fall die Oberflächenwellen TH-polarisiert sind, ergibt sich bei Einstrahlung mit TH-Licht nur TH-polarisierte reflektierte Strahlung.

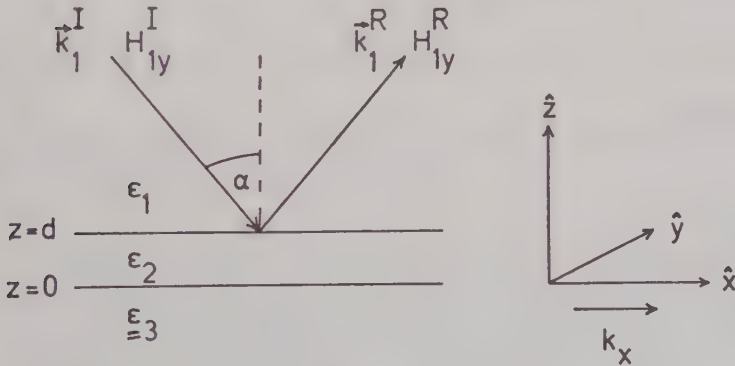


Abb. 18

ATR-Anordnung zur Untersuchung TH-polarisierter Oberflächen-Phononpolaritonen.

In der gegenüber Abb.17 etwas modifizierten geometrischen Anordnung von Abb.18 hat der Dielektrizitätstensor ϵ_3 bei der Untersuchung von TH-polarisierten Polaritonen Diagonalform. Die Hauptachsen ϵ_{3x} , ϵ_{3y} und ϵ_{3z} sind parallel zur Ausbreitungsrichtung $\hat{x}$ und zur Oberflächennormale $\hat{z}$. Für

diesen Spezialfall kann das elektromagnetische Feld in den Medien 1, 2 und 3 vollständig durch die y-Komponente des entsprechenden Magnetfeldes $\vec{H}_i(\vec{r})(i=1,2,3)$ beschrieben werden. Bei Einstrahlung von TH-polarisiertem Licht unter dem Winkel α auf die Grenzfläche $z=d$ ergibt sich für

$$R_{TH} = \left| \frac{H_{1y}^R(z=d)}{H_{1y}^I(z=d)} \right|^2 = \left| \frac{N}{D} \right|^2 \quad (109)$$

mit

$$N = (g_1 - g_2)(g_2 + g_3) \exp(g_2 d) + (g_1 + g_2)(g_2 - g_3) \exp(-g_2 d), \quad (110a)$$

$$D = (g_1 + g_2)(g_2 + g_3) \exp(g_2 d) + (g_1 - g_2)(g_2 - g_3) \exp(-g_2 d). \quad (110b)$$

Dabei bedeutet

$$g_i = \frac{k_{iz}}{(\omega/c) \epsilon_{ix}}, \quad (111)$$

$$g_i = i \frac{\omega}{c} \epsilon_{2x} g_2, \quad (112)$$

$$k_{iz} = \left[\frac{\epsilon_{ix}}{\epsilon_{iz}} \left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{iz} - k_x^2 \right) \right]^{1/2}, \quad (i=1,2,3). \quad (113)$$

Medium 1 und 2 sollen isotrop sein, d.h.

$$\epsilon_{1x} = \epsilon_{1z} \equiv \epsilon_1, \quad \epsilon_{2x} = \epsilon_{2z} \equiv \epsilon_2.$$

Die x-Komponente des Wellenvektors $\vec{k}_i = (k_x, 0, k_{iz})$ im Medium i ist durch die Beziehung

$$k_x^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_1 \sin^2 \alpha \quad (114)$$

gegeben.

Gl. (109) ist auch für isotrope Kristalle anwendbar mit der weiteren Vereinfachung, daß ϵ_3 wie ϵ_1 und ϵ_2 auch richtungsunabhängig ist.

3.4. Dispersion von Oberflächen-Phononpolaritonen an allgemeinen Schnitten einachsiger Kristalle

Die Dispersion der Oberflächen-Phononpolaritonen an allgemeinen Schnitten einachsiger Kristalle ist implizit durch die Gleichung

$$k_y^2 \cos^2 \lambda (k_{1z} - k_{H_2}) (\epsilon_M k_{2z} - \epsilon_1 k_{H_2}) + (\omega^2 / c^2) \epsilon_1 \sin^2 \lambda (k_{2z} - k_{H_2}) (\epsilon_M k_{1z} - \epsilon_1 k_{H_2}) = 0 \quad (84)$$

gegeben.

Für die Wellenvektorkomponenten k_{1z} , k_{2z} und k_{Mz} gelten die bereits abgeleiteten Beziehungen

$$k_{1z} = - \left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_1 - k_y^2 \right)^{1/2}, \quad (77)$$

$$k_{2z} = - \left[\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_1 - k_y^2 \right) \right]^{1/2}, \quad (78)$$

$$k_{Mz} = \left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_M - k_y^2 \right)^{1/2} \quad (81)$$

mit
$$\epsilon_z = \epsilon_1 \sin^2 \lambda + \epsilon_{||} \cos^2 \lambda.$$

Bei Vernachlässigung der Dämpfung existieren Oberflächenpolaritonen nur wenn k_{1z} , k_{2z} und k_{Mz} imaginär sind. Gl. (84) ist auf Grund des Vorzeichens von k_{1z} , k_{2z} und k_{Mz} nur erfüllt,

wenn $\varepsilon_{\perp} < 0$ gilt. Für positives $\varepsilon_{\perp}$ haben die beiden Terme der Summe auf der linken Seite von Gl. (84) immer gleiches Vorzeichen, d.h. der Wert null ist nicht möglich. Aus $\varepsilon_{\perp} < 0$ folgt, das k_{1z} stets imaginär ist. Das Auftreten von Pseudo-Oberflächenwellen kann deshalb nur durch k_{2z} verursacht werden. Im Bereich der Pseudowellen ist k_{2z} reell, d.h. ein Teil der Oberflächenwellen breitet sich auf Grund des Exponenten ik_{2z} in Gl. (76) in den Kristall aus.

Aus Gl. (112)-(114) folgt, daß der Existenzbereich der Pseudo-Oberflächenwellen durch die Kurven bzw. Geraden

$$\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{\parallel} - k_y^2 = 0, \quad (115)$$

$$\omega = \omega_{\perp j}, \quad (116)$$

$$\varepsilon_z = 0, \quad (117)$$

$$\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{\parallel} - k_y^2 = 0 \quad (118)$$

begrenzt wird.

Reelle Werte für k_{2z} und damit Pseudo-Oberflächenwellen erhält man innerhalb der Reststrahlenbanden der ordentlichen Phononen ($\omega > \omega_{\perp j}$, $\varepsilon_{\perp} < 0$), wenn $k_y^2 < \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{\parallel}$ und $\varepsilon_z < 0$ gilt. Für $\varepsilon_z > 0$ ist eine Ausbreitung der außerordentlichen Welle $\vec{E}_2 \exp ik_{2z}$ im Kristall nicht möglich (Tabelle 1 in 2.5.).

Reell angeregte Oberflächenpolaritonen erhält man, wenn $k_y^2 > \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{\parallel}$ und $\varepsilon_z < 0$ ist (k_{2z} imaginär). Die Dispersionskurve konvergiert für $k_y \rightarrow \infty$ gegen eine Grenzfrequenz ω_s , die durch die Beziehung

$$\varepsilon_M^2 - \varepsilon_z(\omega_s) \varepsilon_{\parallel} = 0 \quad (119)$$

bestimmt ist.

Da für $\epsilon_z > 0$ und $\epsilon_1 < 0$ eine Wellenausbreitung im Kristall nicht möglich ist, erhält man in diesem Fall nur Oberflächenwellen. Imaginäre Werte für k_{2z} sind bei $\epsilon_z > 0$ nur möglich, wenn $k_y^2 < \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{||}$ ist. Es ergeben sich virtuell angeregte Oberflächen-Phononpolaritonen, deren Stop-Punkt am Schnittpunkt des ordentlichen longitudinalen Phonons ($\epsilon_1 = 0$) mit der Kurve $k_y^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{||}$ liegt.

In Abb.19 ist die Dispersion der Oberflächen-Phononpolaritonen an allgemeinen Schnitten einachsiger Kristalle schematisch dargestellt. Den Bereich der Pseudo-Oberflächenwellen kennzeichnen die schraffierten Gebiete in Abb.19.

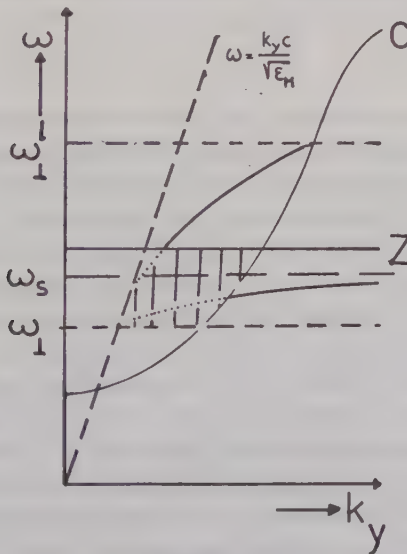


Abb.19

Schematische Darstellung der Dispersion von Oberflächen-Phononpolaritonen an allgemeinen Schnitten einachsiger Kristalle ($0 < \vartheta < \frac{\pi}{2}$).
 C: $k_y^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{||}$, Z: $\epsilon_z = \epsilon_1 \sin^2 \vartheta + \epsilon_{||} \cos^2 \vartheta = 0$, $\omega_{\perp}$, $\omega_{||}$: Frequenz des transversalen bzw. longitudinalen ordentlichen Phonons. Das schraffierte Gebiet entspricht dem Existenzbereich von Pseudo-Oberflächenwellen.
: Dispersionskurve der Pseudo-Oberflächenwellen.

Die Dispersionskurve für die Pseudo-Oberflächenwellen läßt sich aus den Minima der Reflexion des betrachteten Kristallschnitts berechnen. Eine Anwendung der in 3.3. erwähnten Methode von Brion und Wallis /133/ führt zu Dispersionskurven von Pseudo-Oberflächenwellen, die entlang der Kurven C in Abb.19 verlaufen. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen in der vorliegenden Arbeit. Eine Berechnung der Dispersionskurven von Pseudo-Oberflächenwellen an einem 45° -Schnitt von α -Quarz aus den Minima der Reflexion ergibt z.B. einen prinzipiellen Verlauf wie er in Abb.19 qualitativ dargestellt ist.

3.5. Der Einfluß der Dämpfung und der experimentellen ATR-Anordnung auf die Dispersion von Oberflächenpolaritonen

Die Berücksichtigung der Dämpfung in den Dispersionsrelationen der Oberflächenpolaritonen durch Einführung einer komplexen Dielektrizitätsfunktion $\hat{\epsilon}(\omega)$ führt zu der Schwierigkeit, daß vier unbekannte Größen (Real- und Imaginärteil der komplexen Frequenz $\tilde{\omega}$ und des komplexen Wellenvektors $\tilde{k}$) nur durch zwei Gleichungen miteinander verknüpft sind. Eine Berechnung der Dispersionskurven gedämpfter Oberflächen-Phononpolaritonen ist deshalb nur möglich, wenn neben den Dispersionsrelationen zusätzliche Bedingungen erfüllt sind. Solche zusätzlichen Bedingungen ergeben sich z.B. bei rein räumlicher Dämpfung ($\text{Im } \tilde{\omega}=0$) oder bei rein zeitlicher Dämpfung ($\text{Im } \tilde{k}=0$). Für diese beiden Spezialfälle erhält man ähnlich wie bei den Phononpolaritonen unterschiedliche Dispersionskurven /130,131/. Bei Oberflächen-Phononpolaritonen mit rein räumlicher Dämpfung ergeben sich Dispersionskurven mit Umkehrpunkten

und rückläufigen Zweigen /130/. Die Dispersionskurven von rein zeitlich gedämpften Oberflächenpolaritonen stimmen mit denen im ungedämpften Fall überein /131/.

Im folgenden wird gezeigt, daß die Dispersion von Oberflächen-Phononpolaritonen mit gemischter Dämpfung (räumlich und zeitlich) nur berechnet werden kann, wenn die verwendete experimentelle Anordnung und die Art der Durchführung des Experiments mit berücksichtigt wird /52/. Es ergeben sich z.B. unterschiedliche Dispersionskurven, wenn im ATR-Experiment der Einfallswinkel oder die Frequenz konstant gehalten werden und die Frequenz bzw. der Einfallswinkel verändert werden. Werden gedämpfte Oberflächenpolaritonen als virtuelle oder zerfallende Zustände behandelt, so findet dieser Effekt eine einfache physikalische Erklärung.

Es wird zunächst eine Dispersionsrelation für transversal magnetisch polarisierte Oberflächenpolaritonen abgeleitet, bei der die experimentelle ATR-Anordnung mit berücksichtigt wird. Mit dem Konzept der virtuellen Elementaranregungen werden dann die Dispersionskurven diskutiert, die man bei unterschiedlicher Registrierung der Spektren erhält.

3.5.1. Dispersionsrelationen

Die Möglichkeit der Bestimmung der Dispersion von Oberflächenpolaritonen aus den Minima der berechneten Reflexion wurde bereits im Zusammenhang mit den Pseudo-Oberflächenwellen erwähnt (3.3.). Bei bekannter Dielektrizitätsfunktion $\epsilon(\omega)$ kann die Reflexion R mit den in 3.3.1. abgeleiteten Vielschichtreflexionsformeln in Abhängigkeit von der Frequenz ω

und dem Einfallswinkel α berechnet werden. Der Einfallswinkel α bestimmt den Wellenvektor $\vec{k}$ parallel zur Oberfläche des Kristalls. Die beiden Variablen ω und α können unabhängig voneinander variiert werden. Eine vollständige Darstellung der ω - und α -Abhängigkeit von R erhält man z.B. bei einer räumlichen Darstellung der Reflexion in Abhängigkeit von der Frequenz und vom Einfallswinkel. Die Dispersionskurve der Oberflächenpolaritonen ist in dieser Darstellung durch die Bedingung $R(\alpha, \omega) = \min!$ definiert. Da die beiden Variablen ω und α unabhängig voneinander verändert werden können, ist es z.B. möglich, daß die Bedingung $R(\alpha, \omega) = \min!$ für konstantes α bzw. für konstantes ω einen unterschiedlichen Verlauf der Dispersionskurven ergibt. Mit Hilfe der räumlichen Darstellung der Reflexion können die verschiedenen Dispersionskurven bei unterschiedlicher Registrierung auf einfache Weise erklärt werden.

Betrachtet man Oberflächen-Phononpolaritonen als Elementaranregung im Festkörper, so kann der Einfluß der Dämpfung und der experimentellen Anordnung durch folgende Methode berücksichtigt werden: Berechnet wird der Transmissionskoeffizient t der ATR-Anordnung in Abb.18. Für TH-polarierte Oberflächenpolaritonen ist t durch das Verhältnis der magnetischen Feldstärken H_{3y} an der Stelle $z=0$ zur magnetischen Feldstärke der einfallenden Strahlung H_{3y}^I an der Stelle $z=d$ gegeben. Für $|t|^2$ gilt in der Anordnung von Abb.18

$$|t|^2 = \left| \frac{H_{3y}(z=d)}{H_{3y}^I(z=0)} \right|^2 = \left| \frac{4g_1g_2}{D} \right|^2. \quad (120)$$

Der Nenner D ist analog zu Gl.(109) in 3.3.1. Setzt man den Nenner $D = 0$, so ergibt sich eine nicht verschwindende Feldstärke $H_{3y}(z=0)$ ohne einfallende Strahlung. Die Bedingung $D = 0$ führt zu einer impliziten Dispersionsrelation der Elementaranregung an der Oberfläche, in der der Einfluß der ATR-Anordnung berücksichtigt ist

$$(q_1 + q_2)(q_1 + q_3) \exp(q_2 d) + (q_1 - q_2)(q_2 - q_3) \exp(-q_2 d) = 0. \quad (121)$$

Setzt man die Ausdrücke q_i ($i=1,2,3$) und q_2 aus Gl.(109) ein, so gilt

$$\frac{(\epsilon_1 k_{2z} - \epsilon_2 k_{1z})(\epsilon_{3x} k_{2z} - \epsilon_2 k_{3z})}{(\epsilon_1 k_{2z} + \epsilon_2 k_{1z})(\epsilon_{3x} k_{2z} - \epsilon_2 k_{3z})} = \exp(2i k_{2z} d). \quad (122)$$

Für den Spezialfall von Elementaranregungen ohne den Einfluß des ATR-Prismas ($d \rightarrow \infty$) ergibt sich aus Gl.(122) und (110)

$$k_x^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_2 \frac{\epsilon_{3z} (\epsilon_{3x} - \epsilon_2)}{\epsilon_{3z} \epsilon_{3x} - \epsilon_2^2}. \quad (123)$$

Gl.(123) ist gerade die übliche Dispersionsrelation der TH-Oberflächen-Phononpolaritonen, wie sie in 3.2.2. diskutiert wurden.

An dieser Stelle soll noch einmal auf den grundsätzlichen Unterschied von Gl.(122) und den Dispersionskurven aus den Minima der Reflexion $R(\alpha, \omega)$ hingewiesen werden. In Gl.(122) werden durch die Resonanzbedingungen $D = 0$ solche Paare ω und k_x definiert, für die eine Elementaranregung an der Oberfläche des Kristalls ohne Einwirkung eines äußeren Feldes existieren kann. Falls die Dämpfung vernachlässigt wird, erhält man die Normal-Moden des Systems, deren quantisierte Energien Quasiteilchen mit unendlicher Lebensdauer darstellen. Sobald jedoch Dämpfungseffekte mit berücksichtigt werden, zerfällt der angeregte Zustand - hier das Oberflächenpolariton - innerhalb eines endlichen Zeitintervalls. Man spricht in diesem Fall von quasistationären oder virtuellen Zuständen. Solche zerfallenden Zustände spielen z.B. eine wichtige Rolle bei Streuprozessen in der Kern- und Elementarteilchenphysik und werden deshalb ausführlich in den entsprechenden Lehrbüchern behandelt (z.B. /137/).

Da die Resonanzbedingung $D=0$ in Gl.(122) für das ATR-Experiment nicht erfüllt ist, können die Dispersionskurven aus Gl.(122) nicht zum Vergleich mit experimentellen Werten herangezogen werden. Dispersionskurven gedämpfter Oberflächenpolaritonen aus den Minima der Reflexion und aus Gl.(122) stimmen im allgemeinen nicht überein (5.2. bzw. /52/).

Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, daß eine Beschreibung der Oberflächenpolaritonen durch virtuelle Moden neben Gl.(122) zusätzliche Grenzbedingungen erfordert, die je nach ihrer Wahl zu verschiedenen Dispersionskurven führen. Die

Zweideutigkeit der Dispersionskurven bei unterschiedlicher Durchführung des ATR-Experiments ($\alpha = \text{const.}$ bzw. $\omega = \text{const.}$) findet mit dieser Methode aus der Sicht der Elementaranregungen im Festkörper eine einfache physikalische Erklärung.

3.5.2. Virtuelle Elementaranregungen

Charakteristische Eigenschaften von quasistationären Zuständen lassen sich z.B. an einem Teilchen aufzeigen, das sich in einem Potential $V(r)$ (Abb.20) befindet.

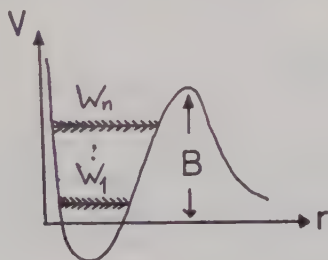


Abb. 20

Potentialverlauf $V(r)$ zur Untersuchung virtueller Zustände.

Ist die Barriere B in Abb.20 sehr hoch und sehr breit, so sind nach der Quantenmechanik Innen- und Außenraum des Potentialtopfes entkoppelt, d.h. im Innenraum sind diskrete Energieniveaus $W_1, \dots, W_n$ möglich, die das Teilchen einnehmen kann.

Bei einer endlichen Barriere B besteht jedoch eine endliche Wahrscheinlichkeit w_j , daß das Teilchen im Niveau W_j durch den Potentialwall nach außen dringt (Tunneleffekt). Für die

Zustände W_j bedeutet dies eine endliche mittlere Lebensdauer $\tau_j = W_j^{-1}$ bzw. nach der Unschärferelation eine Verbreiterung des Energie-Niveaus W_j um die Größenordnung $\Delta E = \frac{\hbar}{\tau_j}$. Der Zerfall eines Zustandes ist dadurch charakterisiert, daß die zugehörigen Wahrscheinlichkeitsdichten einen Zeitfaktor

$$e^{-(\Gamma_j/\hbar)t}$$

enthalten. Dieser Faktor läßt sich in der zeitunabhängigen Schrödingergleichung durch Einführung einer komplexen Energie

$$E_j' = E_j - i (\Gamma_j/2)$$

berücksichtigen. Solche komplexen Energien wurden erstmals von Gamow in seiner Theorie des α -Zerfalls eingeführt /137/. Beschreibt man den virtuellen Zustand durch eine Welle, so bedeutet eine komplexe Energie komplexe Wellenvektoren und Frequenzen. Der zerfallende Zustand kann in diesem Beispiel näherungsweise durch eine inhomogene auslaufende Welle in Abb. 20 beschrieben werden. Die Näherung besteht in der Trennung von Anregung und Zerfall des quasistationären Zustandes W_j . Besitzt W_j nämlich eine endliche Lebensdauer, so muß er zunächst angeregt werden, ehe ein Zerfall möglich ist.

In einer quantenmechanischen Behandlung der Dispersion in Dielektrika bilden die virtuellen Moden Zustände, die zwischen Zuständen des Strahlungsfeldes und des Wärmereservoirs eines Festkörpers liegen. Falls eine Wechselwirkung dieser Zustände mit den Zuständen des Reservoirs vernachlässigt wird, besteht effektiv kein Energiefluß zwischen

dem Strahlungsfeld und Phononenfeld, d.h. beide Felder können in der üblichen Weise als Polaritonen quantisiert werden. In Abb.20 würde dies scharfen Energieniveaus bei unendlich hohem Potentialwall entsprechen.

Tritt jedoch anharmonische Wechselwirkung oder Streuung an Fehlstellen des Gitters auf, so existiert ein irreversibler Energiefluß von den Zwischenzuständen zu den Zuständen des Wärmereservoirs. Für die virtuellen Zustände bedeutet dies die Möglichkeit des Zerfalls bzw. die Existenz eines Zerfallskanals. Wie bereits erwähnt wurde, muß ein Zustand mit endlicher Lebensdauer zunächst angeregt werden, ehe die Möglichkeit des Zerfalls besteht. Für den virtuellen Zustand ist deshalb ein zusätzlicher Eingangskanal erforderlich, der eine Anregung durch das Strahlungsfeld ermöglicht. Da jedoch die übliche Behandlung der virtuellen Zustände die Anregung des Zustandes nicht berücksichtigt, bietet dieser Eingangskanal eine weitere Zerfallsmöglichkeit des quasistationären Zustandes über die Emission eines Photons.

Ein zerfallendes Oberflächenpolariton in der ATR-Anordnung von Abb.18 kann damit im äußeren Medium 1 als auslaufende Welle mit der räumlichen Abhängigkeit

$$\exp(i \vec{k}_1 \cdot \vec{r}) = \exp(i \operatorname{Re} \vec{k}_1 \cdot \vec{r}) \exp(-\operatorname{Im} \vec{k}_1 \cdot \vec{r})$$

dargestellt werden.

Da die Ausbreitungsrichtung $\operatorname{Re} \vec{k}_1$ und die räumliche Dämpfung $\operatorname{Im} \vec{k}_1$ der auslaufenden Welle im allgemeinen nicht übereinstimmen, liegt eine inhomogene Welle vor.

Der komplexe Wellenvektor $\vec{k}_1$ wird bestimmt durch die komplexen Lösungen $\tilde{\omega}$ und $\tilde{k}_x$ von Gl. (122). Bei bekannter Dielektrizitätsfunktion $\tilde{\epsilon}(\omega)$ ergibt die Dispersionsrelation (122) nur zwei Gleichungen für vier Unbekannte ($\text{Re } \tilde{\omega}, \text{Im } \tilde{\omega}, \text{Re } \tilde{k}_x, \text{Im } \tilde{k}_x$), d.h. $\text{Re } \tilde{k}_1$ und $\text{Im } \tilde{k}_1$ können nicht vollständig bestimmt werden. Dieser Mangel an Information resultiert aus der Tatsache, daß bei der Behandlung von virtuellen Zuständen keine Aussagen über die Anregung des Zustandes enthalten sind. Es müssen deshalb zusätzliche Grenzbedingungen für den Zerfallskanal, der durch die auslaufende Welle charakterisiert wird, definiert werden.

Solche Grenzbedingungen liefert nur die Berücksichtigung der Durchführung des ATR-Experiments. Wie bereits erwähnt wurde, können ATR-Spektren auf zwei Arten registriert werden. Es ist möglich, den Einfallswinkel α konstant zu halten und die Frequenz zu variieren oder man kann bei fester Frequenz den Einfallswinkel α ändern. Die konstant gehaltenen Größen müssen jeweils als reell, die variierenden als komplex angenommen werden.

Eine Registrierung des ATR-Experiments mit konstantem Einfallswinkel α bedeutet, daß ω komplex und x reell ist. Aus Gl. (110) folgt somit, daß k_x ebenfalls komplex wird. Da für

$$\tilde{k}_x = (\tilde{\omega}/c) \sqrt{\epsilon_1} \sin \alpha$$

und für

$$\tilde{k}_{1z} = (\tilde{\omega}/c) \sqrt{\epsilon_1} \cos \alpha$$

gilt, folgt

$$\begin{aligned} \text{Re } \vec{k}_1 \times \text{Im } \vec{k}_1 &= (\text{Re } \tilde{k}_{1z} \cdot \text{Im } \tilde{k}_x - \text{Re } \tilde{k}_x \cdot \text{Im } \tilde{k}_{1z}) \hat{y} = \\ &= (\sqrt{\epsilon_1}/c) (\text{Re } \tilde{\omega} \cos \alpha \cdot \text{Im } \tilde{\omega} \sin \alpha - \text{Re } \tilde{\omega} \sin \alpha \cdot \text{Im } \tilde{\omega} \cos \alpha) \hat{y} = 0. \end{aligned}$$

Aus dieser Beziehung ist ersichtlich, daß dieses Experiment solche virtuellen Moden erfaßt, für die

$$\operatorname{Re} \vec{k}_1 \parallel \operatorname{Im} \vec{k}_1$$

gilt.

Eine Registrierung der ATR-Spektren für konstante Frequenz ω in Abhängigkeit vom Einfallswinkel α , erfordert die Verwendung reeller Frequenzen ω und komplexer Winkel α . Aus Gl.(110) folgt wieder, daß k_x komplex ist. Mit der Bedingung

$$\vec{k}_1 \cdot \vec{k}_1 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_1 = \text{reell}$$

findet man, daß der imaginäre gemischte Term $2i \operatorname{Re} \vec{k}_1 \cdot \operatorname{Im} \vec{k}_1$ verschwindet, d.h. $\operatorname{Re} \vec{k}_1$ steht senkrecht zu $\operatorname{Im} \vec{k}_1$. Die auf diese Weise gemessenen Spektren liefern die Dispersion der virtuellen Moden für die

$$\operatorname{Re} \vec{k}_1 \perp \operatorname{Im} \vec{k}_1$$

gilt.

Man sieht, daß das Konzept der virtuellen Moden eine einfache physikalische Erklärung für die Zweideutigkeit der Dispersionskurven liefert. Aus der Gesamtheit der virtuellen Zustände werden durch die beiden Möglichkeiten der Registrierung unterschiedliche Typen von virtuellen Moden erfaßt, die durch unterschiedliche Dispersionskurven charakterisiert sind.

4. Experimentelles

4.1. Die Spektrographen

Die Eigenfrequenzen der langwelligen optischen Phononen liegen im Wellenzahlbereich von etwa 10 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} . Für die experimentellen Untersuchungen in diesem Frequenzbereich wurden zwei Infrarotspektrographen verwendet, ein Fourierspektrograph der Firma Polytec (FIR 30) und ein Prisma-Gitter-Spektrograph der Firma Beckman (IR 9). Mit diesen Geräten kann der Wellenzahlbereich von 10 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} erfaßt werden, wobei das FIR 30 im Bereich 10 cm^{-1} bis 700 cm^{-1} und das IR 9 im Bereich 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} einsatzfähig ist.

Das Fourierspektrometer FIR 30 besteht im wesentlichen aus einem modifizierten Michelson Interferometer. Als Strahlungsquelle dient eine Quecksilberdampflampe, als Detektor eine Golay-Zelle. Gemessen wird das Interferogramm der Michelson-Anordnung, d.h. die Intensität von zwei interferierenden Teilstrahlen in Abhängigkeit des Gangunterschiedes. Dieses Interferogramm stellt die Fourier-Transformierte des gemessenen Spektrums dar. Mit einem eingebauten Computer wird die Fouriertransformation während der Messung durchgeführt. Das FIR 30 arbeitet im Einstrahlverfahren, d.h. Referenz- und Probenspektrum müssen jeweils getrennt aufgenommen werden.

Die Auflösung im Spektrum ist bei einem Fourierspektrometer abhängig von der Anzahl der gemessenen Interferogrammpunkte. Das FIR 30 gewährleistet eine Auflösung von 0.1 cm^{-1} . Die Bestimmung der Wellenzahlen ist mit einer Genauigkeit von 0.05 cm^{-1} möglich.

Im Beckman IR-9 wird die Strahlung eines Nernst-Stiftes nach dem Durchgang durch die Probe - bzw. nach Reflexion an der Probe - von einem Prisma-Gitter-Doppelmonochromator spektral zerlegt und mit einem Thermoelement gemessen. Die Auflösung des Gerätes hängt von der Spaltbreite und der Dispersion des Doppelmonochromators ab. Über den gesamten Spektralbereich von $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ läßt sich an diesem Gerät eine maximale Auflösung von 0.25 cm^{-1} verwirklichen. Eine optische Vergrößerung ermöglicht die Ablesung der Wellenzahlen mit einer Genauigkeit von 0.1 cm^{-1} . Die Anzeige erfolgt wellenzahllinear.

Die Spektren können mit diesem Gerät im Zweistrahlverfahren gemessen werden. Ein rotierender Halbspiegel - 11 Hz - lenkt die Strahlung abwechselnd durch die Probe und die Referenz. Proben- und Referenzsignal werden nach der spektralen Zerlegung durch eine Kompensationsschaltung miteinander verglichen.

Eine detaillierte Beschreibung der Konstruktionsmerkmale und Funktionsweise beider Spektrographen ist in den entsprechenden Manuals enthalten /138,139/. Die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten und die Technik der Infrarot-Spektroskopie sind z.B. in /140,141/ ausführlich beschrieben.

4.2. Der ATR-Zusatz

Die Reflexions- und ATR-Messungen in dieser Arbeit wurden mit einem ATR-Zusatz (ATR Unit TR-5) der Firma Beckman RIIC durchgeführt. Der verwendete ATR-Zusatz ist speziell zum Einbau in das Beckman IR 9 konstruiert, läßt sich aber auch im Polytec FIR 30 benützen. In Abb.21 ist der Strahlengang in dieser Zusatzeinheit schematisch dargestellt.

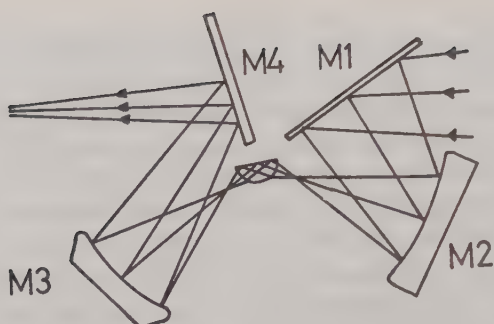


Abb. 21

Strahlengang in der ATR-Einheit.

Die Spiegel M3, M4 und der Halbzylinder sind beweglich. Verschiedene Einfallswinkel erhält man durch eine Drehung des Halbzylinders und gleichzeitiges Verschieben des Spiegels M3. Der Spiegel M4 wird dabei über einen Trieb so geführt, daß der Strahlengang im Spektrographen nicht dejustiert wird. Die ATR-Einheit ist derart konstruiert, daß sich bei der Drehung des Halbzylinders die Spiegel M3 und M4 automatisch mitbewegen. Es ist damit eine kontinuierliche Veränderung des Einfallswinkels über eine Antriebswelle möglich. Mit der ATR Unit TR-5 kann der Einfallswinkel im Bereich von 24° bis 65° variiert werden. Die Winkelverstellung läßt sich mit einer speziell für diesen ATR-Zusatz konstruierten Antriebseinheit /142/ kontinuierlich oder schrittweise vornehmen. Es besteht damit die Möglichkeit, Spektren bei konstanter Frequenz und verändertem Einfallswinkel oder bei konstantem Einfallswinkel und veränderter Frequenz zu registrieren.

Der Halbzylinder in Abb.21 ist aus KRS-5, AgCl, Si oder Ge gefertigt. Ausschlaggebend für die Wahl eines bestimmten Halbzylindermaterials ist der Brechungsindex, der nach

Gl.(110c) den Wellenvektor bestimmt, sowie die Transparenz in den gewünschten Frequenzbereichen. Bei der Aufnahme von Reflexionsspektren -Reflexion am System Probe/Luft - wird der Halbzylinder entfernt und der Kristall so angebracht, daß sich dessen Oberfläche in der Brennebene des Spiegels M2 befindet.

Bei ATR-Messungen werden oft an Stelle des Halbzylinders auch Prismen bzw. Vielfachreflexionsanordnungen verwendet. Eine ausführliche Darstellung der verschiedenen Techniken in der ATR-Spektroskopie ist z.B. in /143/ enthalten. Der wesentliche Vorteil des Halbzylinders ist die Reduzierung der Strahldivergenz der Spektrographen durch seine kollimierende Wirkung (siehe Abb.21).

4.3. Die Durchführung der Messungen

Die prinzipiellen Anordnungen bei ATR-Untersuchungen von Phononpolaritonen und Oberflächen-Phononpolaritonen sind bereits im theoretischen Teil dieser Arbeit aufgezeigt. In Abb.22 ist die schematische Anordnung der experimentellen Verifizierung enthalten.

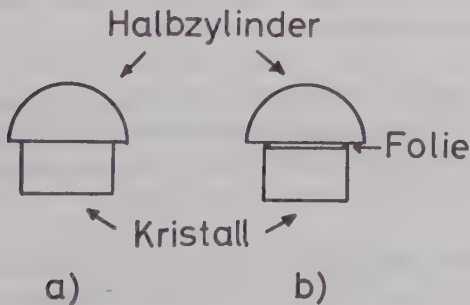


Abb. 22

Experimentelle Anordnung zur Untersuchung von Phononpolaritonen a) und Oberflächen-Phononpolaritonen b).

Das in der Theorie der Oberflächen-Phononpolaritonen (Abb.16 in 3.3.) mit M bezeichnete Medium außerhalb des Kristalls war bei allen Messungen in dieser Arbeit Luft, d.h. es gilt $\epsilon_M = 1$. Der Abstand zwischen Halbzylinder und Kristall wurde durch Folien aus Aluminium oder Hostaphan hergestellt, die in Stärken ab $0,7 \mu\text{m}$ zur Verfügung stehen. In den gemessenen Spektren dieser Arbeit entsprechen die angegebenen Abstände d den Dicken der verwendeten Folien. Ein Vergleich mit berechneten Spektren zeigt, daß der tatsächliche Abstand bis zu 20 % vom angegebenen Wert abweichen kann, da d vom Anpreßdruck abhängt. Abweichungen des Abstandes d in dieser Größenordnung beeinflussen jedoch die Dispersion von Oberflächen-Phononpolaritonen nur im Rahmen der Meßgenauigkeit (s. Abb.44a).

Die Untersuchung von Phononpolaritonen erfordert den Abstand $d = 0$ zwischen Halbzylinder und Kristall. Ein Vergleich der experimentellen Spektren bei direktem Kontakt von Kristall und Halbzylinder (Abb. 22a) mit berechneten Spektren für die Abstände 0 bis $0,25 \mu\text{m}$ in /14/ läßt erkennen, daß bei der verwendeten experimentellen Anordnung ein Restabstand $d < 0,25 \mu\text{m}$ vorhanden ist. Ein Abstand in dieser Größenordnung bewirkt keine Abweichung in der Dispersion von Phononpolaritonen.

Die 100 %-Linie für quantitative Messungen der Reflektivität läßt sich mit einem vergüteten Spiegel bestimmen, der an die Stelle des untersuchten Kristalls eingesetzt wird (Abb.22).

Bei allen gemessenen Spektren in dieser Arbeit wurde mit TH-polarisierten Wellen eingestrahlt. Zur Polarisation

der Strahlung eignen sich Drahtgitter-Polarisatoren aus Gold auf AgBr- bzw. Polyäthylen-Basis (Firma Perkin Elmer). Sämtliche Spektren wurden mit einer Auflösung von 1.5 cm^{-1} registriert.

4.4. Auswertung der Spektren, Meßgenauigkeit und Meßbereich

Die Spektren in der vorliegenden Arbeit wurden bei konstantem Einfallswinkel α in Abhängigkeit von der Frequenz ω oder bei konstanter Frequenz ω in Abhängigkeit vom Einfallswinkel α gemessen. Mit der experimentellen Anordnung von Abb.22b erhält man aus den Minima der Reflexion die Dispersionskurven von Oberflächen-Phononpolaritonen (3.3.). Die Dispersion der Phononpolaritonen läßt sich aus den Wendepunkten der Reststrahlenbanden von Spektren bestimmen, die mit der Anordnung von Abb.22a aufgenommen wurden (s.auch Abb.6 in 3.3.).

Der Fehler der experimentell ermittelten Dispersionskurven von Oberflächen-Phononpolaritonen bei Registrierung mit konstantem Einfallswinkel α und veränderter Frequenz ω hat seine Ursache in den Unsicherheiten in der Festlegung von α und ω . Die Frequenzen der Minima lassen sich in Spektren mit starker Absorption im allgemeinen sehr genau lokalisieren. Lediglich bei schwachen und breiten Absorptionsbanden ist eine maximale Unsicherheit von 2 cm^{-1} möglich. Zu dieser Unsicherheit in der Festlegung der Minima kommt der apparative Fehler in der Frequenzbestimmung. Die auf 0.1 cm^{-1} genaue Ablesung besitzt eine Reproduzierbarkeit von $\Delta\omega = \pm 0.35 \text{ cm}^{-1}$ - eine Überprüfung ist z.B. an Hand von Eichbanden /144/ möglich -.

Den wesentlichen Beitrag zur Unsicherheit der Winkelbestimmung liefert die Strahldivergenz der Spektrographen. In den verwendeten Geräten besitzt die einfallende Strahlung im Probenraum eine Winkeldivergenz von 4° . Durch Ausblenden der Randstrahlen an den Spiegeln der ATR-Einheit (Abb. 22) läßt sich diese Divergenz auf 2° reduzieren. Bei 500 cm^{-1} ergibt sich damit aus Gl. (110c) eine Unschärfe $\Delta k = 0.02 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Den Fehler in dieser Größenordnung erhält man bei der Bestimmung der Minima in Reflexionsspektren, die ohne ATR-Kristall registriert werden. Die Verwendung eines kollimierenden Halbzylinders reduziert den Fehler des Einfallswinkels α erheblich. Nach /143/ verläuft die Strahlung im Halbzylinder parallel, wenn für den Abstand zwischen dem Brennpunkt des Hohlspiegels M2 in Abb. 22 und dem Halbzylinder die Bedingung

$$d = \frac{r}{n(\omega) - 1} \quad (125)$$

erfüllt ist (r : Radius des Halbzylinders). Bei einer Justiergenauigkeit des Brennpunktes von etwa 1 mm und einem Halbzylinderradius von 6 mm erhält man bei 500 cm^{-1} einen Fehler $\Delta k < 0.01 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Die Unsicherheit der Literaturwerte für $n(\omega)$ /141/ führt zu $\Delta k = \pm 0.002 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ und kann vernachlässigt werden.

In Spektren, die bei konstanter Frequenz ω in Abhängigkeit von α registriert werden, wird die Genauigkeit von α durch die Auflösung und die Reproduzierbarkeit bestimmt. Bei einer Auflösung von 1.5 cm^{-1} und der Reproduzierbarkeit von 0.35 cm^{-1} bei einer mit 0.1 cm^{-1} genau abgelesenen Wellenzahl ergibt sich eine Unschärfe $\Delta \omega < 2 \text{ cm}^{-1}$.

Der maximale Fehler in der Festlegung des k -Wertes, beträgt $0.02 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Er setzt sich aus der Unsicherheit

in der Winkelbestimmung und dem Fehler in der Festlegung der Minima zusammen.

Bei der Auswertung der Wendepunkte in Spektren bei konstantem Einfallswinkel und veränderter Frequenz ist ein maximaler Fehler von 4 cm^{-1} bei der Wellenzahlbestimmung möglich. Wendepunkte aus Spektren, die bei konstanter Frequenz in Abhängigkeit von α registriert wurden, weisen eine Unsicherheit von $\Delta k < 0.02 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ auf. Der apparative Fehler bei Auswertung der Wendepunkte ist derselbe wie bei der Bestimmung der Minima.

Im Rahmen der Diskussion der Ergebnisse (Abschnitt 5.) sind die Fehlergrenzen der Meßwerte entsprechend gekennzeichnet.

In Spektren mit einer quantitativen Angabe der Reflexion beträgt die Genauigkeit 4 %. Dieser Fehler entsteht im wesentlichen durch den Umbau der Kristallhalterung, der zur Registrierung der 100% Linie mit dem Spiegel notwendig ist. Die Reproduzierbarkeit der Reflexion durch die Spektrographen ist $\pm 0.8 \%$.

Der mögliche Meßbereich bezüglich α wird durch die Durchlässigkeit der Halbzylinder, bezüglich k durch den Brechungsindex /141/ sowie durch den minimalen bzw. maximalen Einfallswinkel (s.Gl.110c) begrenzt. Diese Winkel werden durch die Konstruktionsweise der ATR-Einheit festgelegt (4.2.).

5. Ergebnisse

5.1. Untersuchungen an α -Quarz

5.1.1. Das Spektrum der langwelligen Phononen von α -Quarz

SiO_2 kristallisiert zu Quarz in zwei Modifikationen. Bei Raumtemperatur liegt die α -Phase vor, ab 846 K erfolgt ein Übergang in die β -Phase /145/. Zur Faktorgruppe von α -Quarz $D_3^4 (\cong P3_1 21) / \tau$ bzw. $D_3^6 (\cong P3_2 21) / \tau$ ist die Punktgruppe $D_3 (\cong 32)$ isomorph. Die Elementarzelle besteht aus 3 Molekülen und weist hexagonale Struktur auf. Es ergeben sich damit 27 Freiheitsgrade der Bewegung für die 9 Atome. 3 davon entfallen auf die Translationen, 24 auf die optischen Schwingungen. Von den optischen Gitterschwingungen sind 8 zweifach entartet (E-Rasse), jeweils 4 gehören der Rasse A_1 bzw. A_2 an /146/. Die Phononen der Rasse E sind sowohl infrarot- als auch Raman-aktiv, während jene der Rasse A_1 ausschließlich Raman-aktiv, jene der Rasse A_2 ausschließlich infrarot-aktiv sind /147/. Dispersionskurven der langwelligen polaren A_2 -Phononen können deshalb im Raman-Effekt nicht beobachtet werden.

Spektroskopische Untersuchungen an α -Quarz im infraroten Spektralbereich wurden bereits Ende des letzten Jahrhunderts /9/ durchgeführt. Auf Grund zahlreicher experimenteller Arbeiten in den folgenden Jahren ist heute eine gesicherte Zuordnung der langwelligen optischen Phononen möglich. Außerdem ist α -Quarz der einzige mehratomige Kristall, für den die Dämpfungskonstanten der Phononen vollständig bekannt sind. Einen wesentlichen Beitrag zur Bestimmung der optischen Konstanten im Infraroten stellen die Messungen von Spitzer und Kleinman im Jahr 1961 /148/ dar. In dieser Arbeit ist auch

eine ausführliche Literaturübersicht der bis 1961 erschienenen Veröffentlichungen über α -Quarz enthalten (z.B. /149-152/). In den Reflexionsspektren von /148/ treten jedoch verschiedene Nebenmaxima an den Reststrahlenbanden auf. Falge /14/ führt diesen Effekt auf die Betragsdispersion der Phononpolaritonen zurück, da die Spektren bei einem endlichen Einfallswinkel registriert wurden. Bei Kristallen, die nicht exakt in den Hauptrichtungen geschnitten sind, kann auch ein Einfluß der Richtungsdispersion vorliegen (s. 5.1.2.). Es entfällt damit eine Zuordnung der Nebenmaxima zu Phononen zweiter Ordnung. Wichtige ergänzende Untersuchungen zu /148/ wurden von Russell und Bell /153/, Loewenstein, Smith und Morgan /154/, Scott, Cheesman und Porto /155,156/ sowie von Onstott und Lucovsky /88/ durchgeführt.

Da α -Quarz alle charakteristischen Eigenschaften einachsiger Kristalle aufweist - z.B. das Überwiegen weitreichender elektrischer Felder oder der Anisotropie /62/ - lassen sich die verschiedensten theoretischen Aussagen über Phononpolaritonen /15,17,59,74,157-160/ und Oberflächen-Phononpolaritonen /13,32,47,48,50-52/ überprüfen.

In der vorliegenden Arbeit werden für theoretische Berechnungen die in /74/ zusammengefaßten optischen Daten aus /148,153,154,159/ verwendet. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit stimmen mit den Berechnungen innerhalb der Meßgenauigkeit sehr gut überein.

5.1.2. Die Dispersion der außerordentlichen Phononpolaritonen an allgemeinen Kristallschnitten

In theoretischen Arbeiten über die Richtungsdispersion der außerordentlichen Phononpolaritonen dient α -Quarz als Modellschubstanz zur Berechnung von Dispersionskurven /59, 74,157-164/. Insbesondere von Merten et al. /74,158-161/

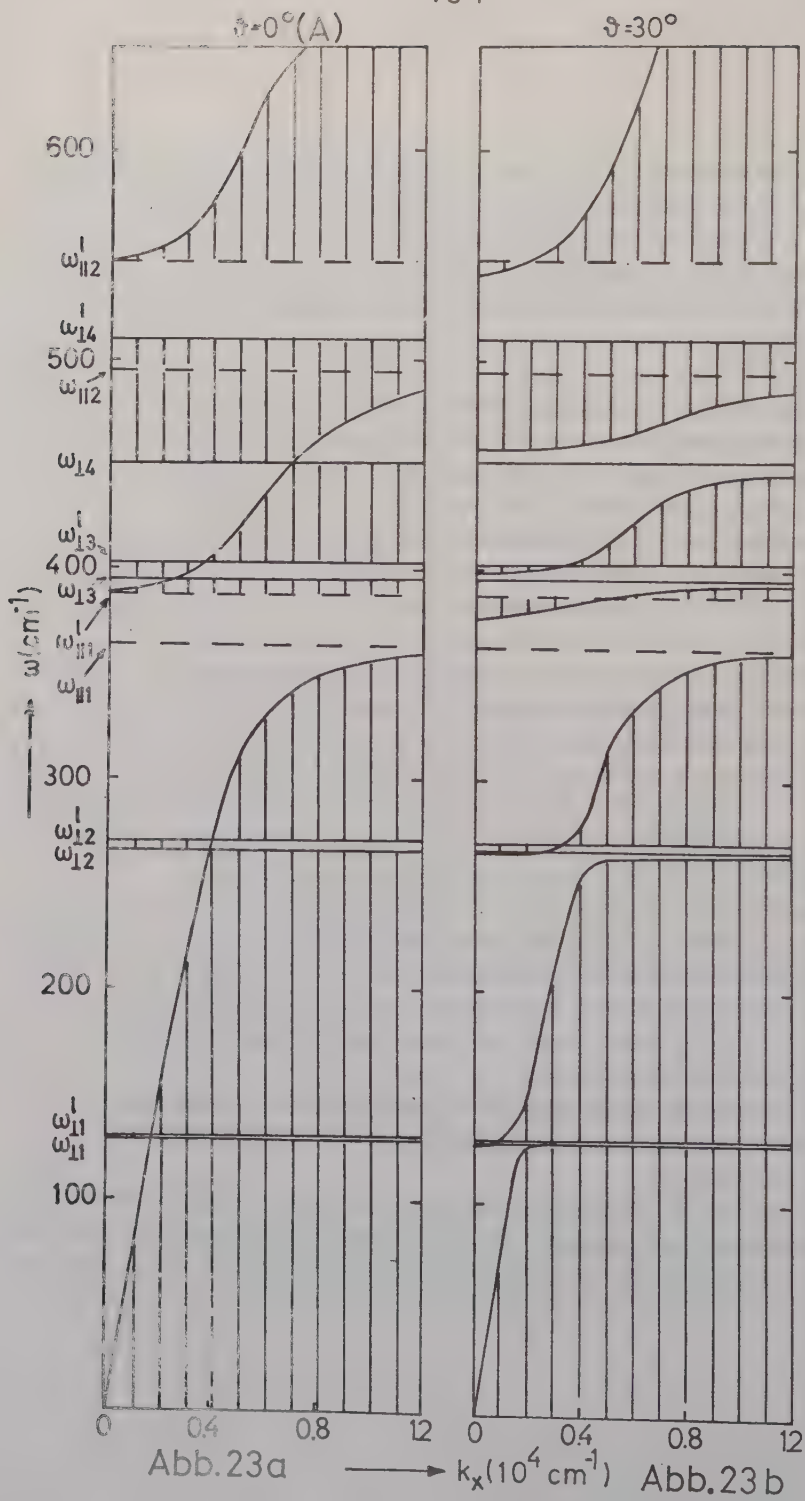
wurde die Richtungsabhängigkeit der Phononpolaritonen an Hand von α -Quarz eingehend behandelt.

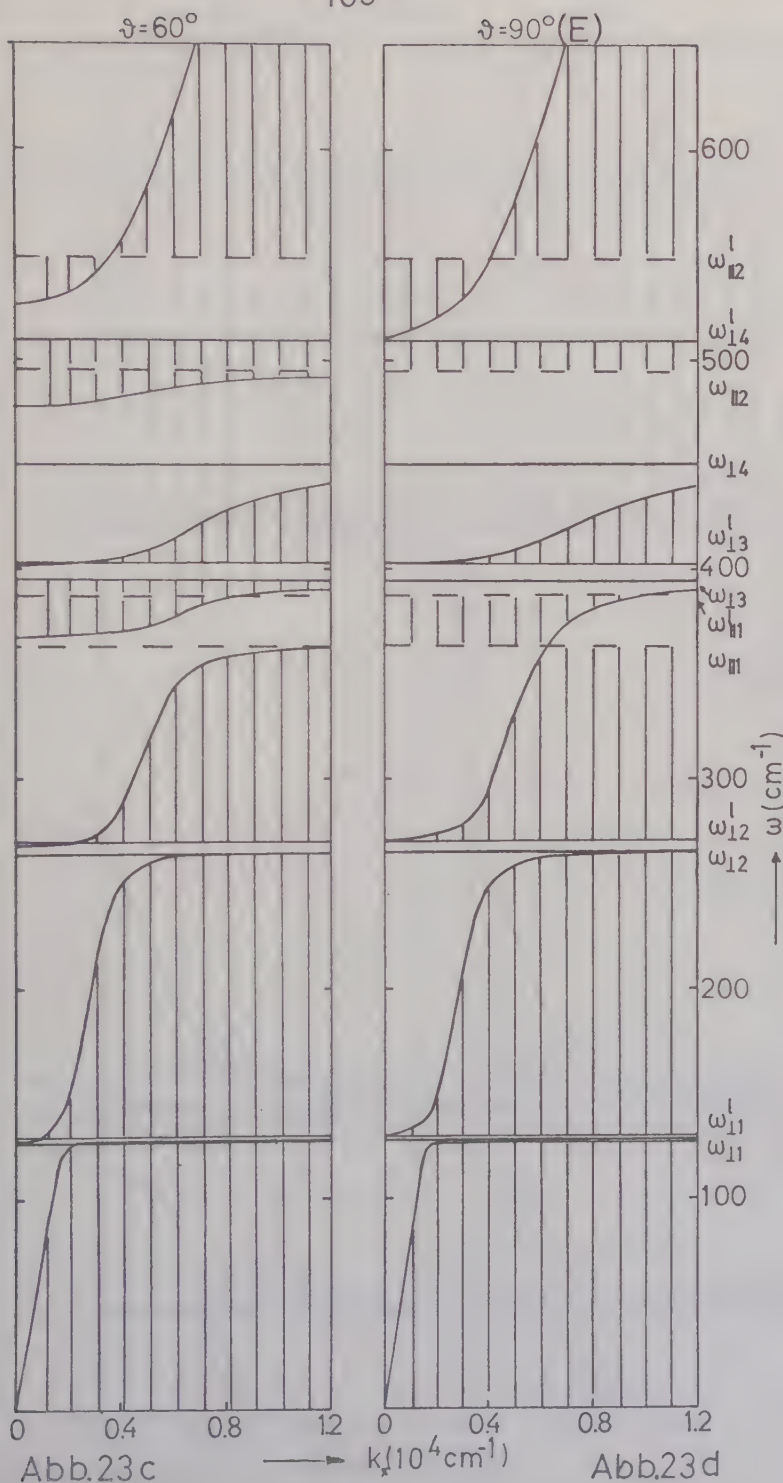
Experimentelle Untersuchungen stammen von Couture-Mathieu et al. /165,166/, Onstott und Lucovsky /88/, Scott und Porto /155/ sowie von Shapiro und Axe /167/.

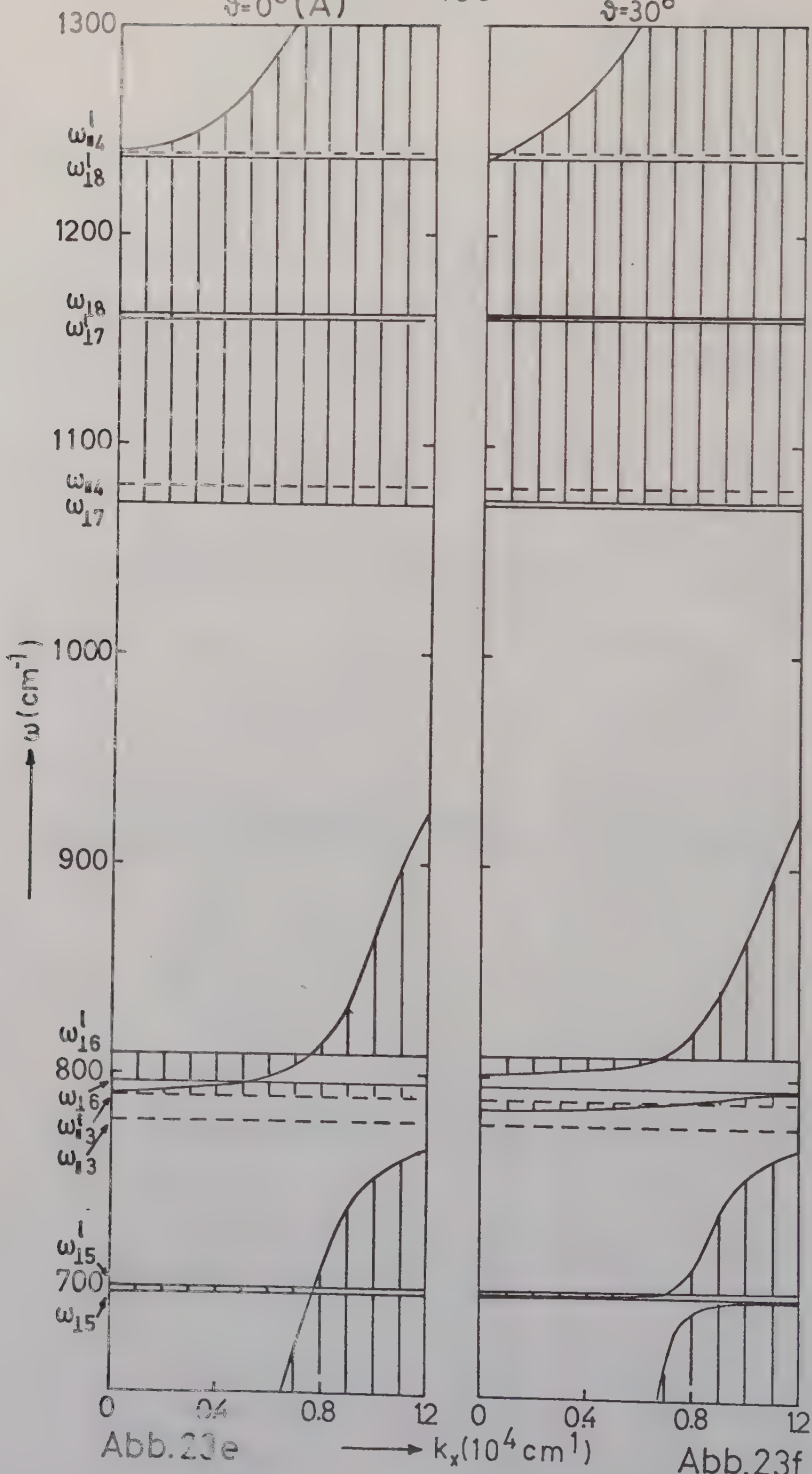
Die Ramanmessungen in /155,165-167/ stehen im Einklang mit theoretischen Dispersionskurven. Eine Auswertung von Reflexionsspektren an verschiedenen Kristallschnitten durch eine Kramers-Kronig-Analyse bzw. durch Anpassung mit harmonischen Oszillatoren in /88/ führt zu Frequenzen, die mit berechneten Dispersionskurven übereinstimmen. In /165,166/ werden dagegen die Maxima der Reststrahlenbanden in den Reflexionsspektren bei unterschiedlicher Orientierung der optischen Achse ausgewertet und als Frequenzen der außerordentlichen Phononen identifiziert. Dies führt zu Abweichungen von der berechneten Richtungsdispersion /159/.

Wie in 2.5. gezeigt wurde, sind die Bereiche vollständiger Reflexion bei allgemeinen Schnitten einachsiger Kristalle durch die Bedingungen $\epsilon_{\perp} = 0$, $\epsilon_{\parallel} = 0$ und $k = (\omega/c)(\epsilon_{\perp} \sin^2 \vartheta + \epsilon_{\parallel} \cos^2 \vartheta)$ (Gl. (57)) begrenzt. Bei $k=0$ erhält man aus den Wendepunkten der Reststrahlenbanden die Frequenzen der longitudinalen optischen Phononen, sowie die Frequenzen der außerordentlichen Phononen mit gemischtem Charakter. Es sind also nicht wie in /165,166/ die Maxima der Reststrahlenbanden auszuwerten, sondern die Wendepunkte in den Flanken.

In Abb. 23 ist die Dispersion nach Gl. (57) von α -Quarz berechnet. Als Eingabedaten dienten die Phononenfrequenzen in /74/. Bereiche vollständiger Reflexion sind durch







$\vartheta = 60^\circ$

$\vartheta = 90^\circ(\text{E})$

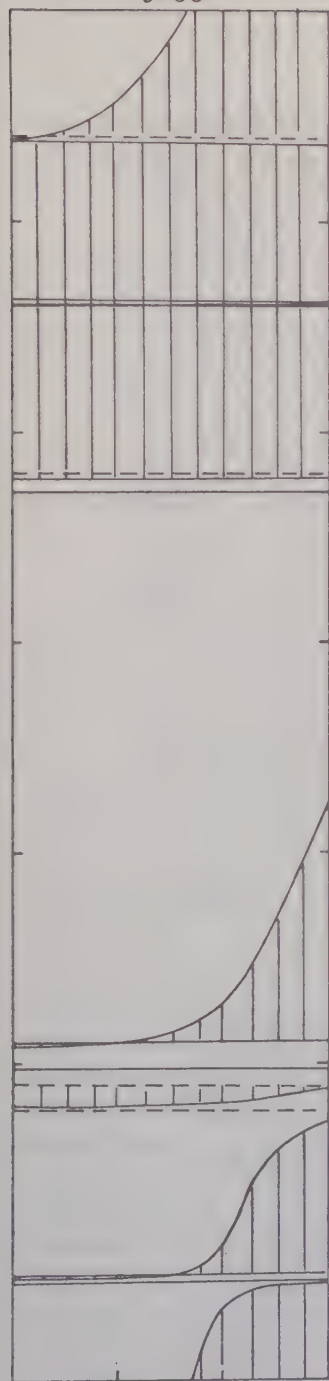


Abb.23g

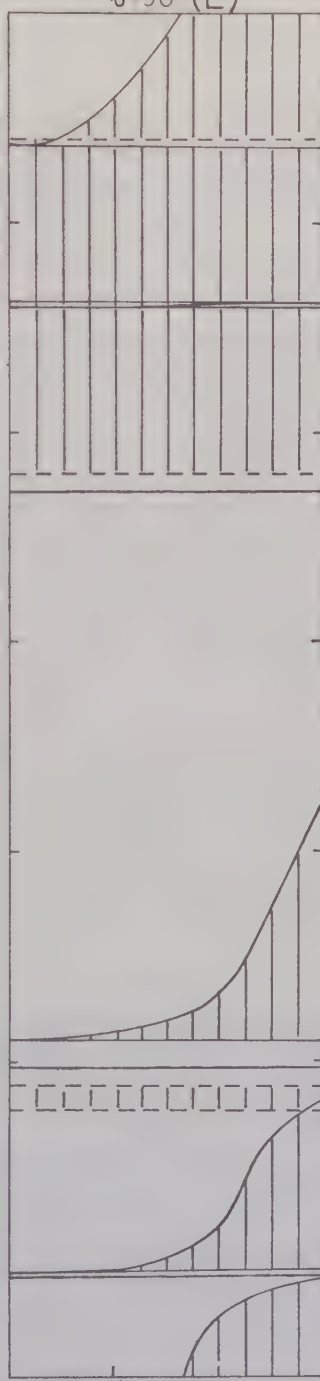


Abb.23h

1300

ω_{14}^I
 ω_{18}^I

1200

ω_{18}^I
 ω_{17}^I

1100

ω_{14}^I
 ω_{17}^I

1000

900

ω_{16}^I

800

ω_{16}^I
 ω_{13}^I
 ω_{13}^I

ω_{15}^I

700

ω_{15}^I

$\omega (\text{cm}^{-1})$

$\longrightarrow k_x (10^4 \text{ cm}^{-1})$

die schraffierten Gebiete gekennzeichnet. Die Dispersionskurven wurden mit reellen Werten von $\epsilon_{\perp}$ und $\epsilon_{\parallel}$ berechnet, d.h. die Dämpfung ist vernachlässigt. Als Eingabedaten dienten die Frequenzen der Phononen aus /74/. Die Berechnung von $\epsilon_{\perp}$ und $\epsilon_{\parallel}$ erfolgte mit der Kurosawa-Relation (Gl.(31) in 2.3.2.).

In Abb.23i wird gezeigt, daß bei Berücksichtigung der Dämpfung die Grenze vollständiger Reflexion (Abb.23a bis Abb.23h) den Wendpunkten der Reststrahlenbanden im $(\omega, \vec{k})$ -Diagramm entsprechen. Dazu wurde die Abhängigkeit der TH-Reflexion von α in Abb.23h bei 720 cm^{-1} quantitativ dargestellt. Wird die Dämpfung vernachlässigt, erhält man an der Grenze vollständiger Reflexion eine Unstetigkeit. Bei Verwendung komplexer Werte für $\epsilon_{\parallel}$ und $\epsilon_{\perp}$ ($\text{Re } \tilde{\epsilon}_{\perp, \parallel} \gg \text{Im } \tilde{\epsilon}_{\perp, \parallel}$) erfolgt der Übergang von niedriger zu höherer Reflexion stetig. Der Wendepunkt liegt nun an der Grenze vollständiger Reflexion im ungedämpften Fall.

Die Betragsdispersion der Phononpolaritonen nach Gl.(57) für verschiedene Kristallschnitte erhält man experimentell durch ATR-Spektren bei unterschiedlichen Einfallswinkeln (2.5.). Im Frequenzbereich von 400 cm^{-1} bis 900 cm^{-1} wurde an einem 45° -Schnitt von α -Quarz diese Betragsdispersion gemessen. Abb.24a zeigt die Bereiche

Abb. 23

a bis h: Darstellung der Dispersion nach Gl.(57) $k_x^2 = (\omega^2/c^2)(\epsilon_{\perp} \sin^2 \theta + \epsilon_{\parallel} \cos^2 \theta)$ für verschiedene Kristallschnitte von α -Quarz. Die Bereiche vollständiger Reflexion sind schraffiert.

$\omega_{\perp j}$ bzw. $\omega_{\perp j}^t$: Frequenzen der transversalen bzw. longitudinalen ordentlichen Phononen.

$\omega_{\parallel j}$ bzw. $\omega_{\parallel j}^t$: Frequenzen der transversalen bzw. longitudinalen außerordentlichen Phononen.

i: Verlauf der TH-Reflexion $R(\alpha, \omega)$ in Abb.23h bei $\omega = 720 \text{ cm}^{-1}$ mit und ohne Dämpfung.

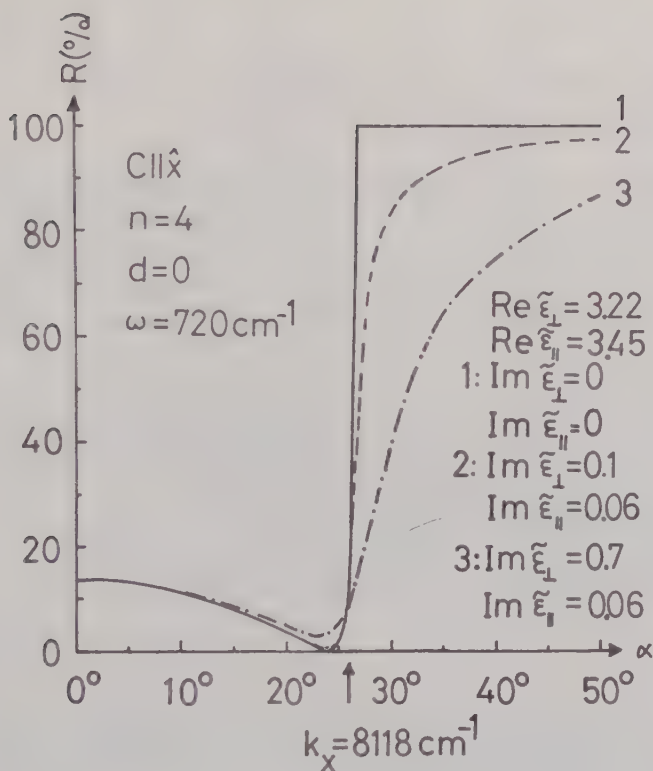


Abb.23i

vollständiger Reflexion für $\alpha=45^\circ$ in diesem Frequenzbereich. Die Wendpunkte der Reststrahlenbanden aus den gemessenen Spektren sind mit (•) gekennzeichnet. Sie stimmen mit der nach Gl.(57) in 2.5. berechneten Dispersion überein. Zusätzlich können die Frequenzen von longitudinalen ordentlichen und außerordentlichen Phononen gemessen werden. In Abb.24b,c sind Beispiele von Spektren dargestellt, die bei konstantem Einfallswinkel in Abhängigkeit von der Frequenz aufgenommen wurden. Die Spektren entsprechen einer Registrierung entlang den Geraden a), b), c), d) und e) in Abb.24a. Das Verschwinden von Reststrahlenbanden und das Auftauchen bei höheren Frequenzen ist bei den Spektren mit unterschiedlichen k-Werten deutlich

erkennbar. Die Wendepunkte der Spektren in 24b,c sind im (ω, k) -Diagramm entsprechend gekennzeichnet.

Eine Messung der Richtungsdispersion von außerordentlichen Phononen ist bei $k=0$ möglich (s.2.5.). Die Wendepunkte der Reststrahlenbanden bei $k=0$ in Abb.23 und 24a entsprechen - abgesehen von den Wendepunkten bei den longitudinalen Phononen - dem Grenzfall $k \rightarrow \infty$ der üblichen Richtungsdispersionsformel (Gl.59 in 2.5.). In Abb.25 sind die Gebiete vollständiger Reflexion bei $k=0$ in Abhängigkeit von λ für den Frequenzbereich 740 cm^{-1} bis 840 cm^{-1} dargestellt. Die eingezeichneten Meßpunkte entsprechen den Wendepunkten der Reststrahlenbanden in den Spektren von Abb. 26a. Da eine Aufnahme von Reflexionsspektren bei $k=0$ (senkrechter Einfall) experimentell nicht durchführbar ist, wurde die Messung bei möglichst kleinem k -Wert vorgenommen.

Abb. 24

- a: Darstellung der Gebiete vollständiger Reflexion bei einem 45° -Schnitt von α -Quarz im Frequenzbereich von 300 cm^{-1} bis 900 cm^{-1} . In den schraffierten Gebieten liegt bei Vernachlässigung der Dämpfung die Reflexion 1 vor.
- b,c: Gemessene Spektren bei $\lambda=45^\circ$ in Abhängigkeit von der Frequenz ($\alpha=\text{const.}$). Die Spektren a), b), c), d) und e) erhält man bei einer Registrierung längs den entsprechend bezeichneten Geraden in Abb.24a.
- a) ATR-Halbzyylinder: KRS-5 ($n=2.375$), $\alpha=40^\circ$,
- b) Reflexion am System Probe/Luft, $\alpha=60^\circ$,
- c) Reflexion am System Probe/Luft, $\alpha=25^\circ$,
- d) ATR-Halbzyylinder: KRS-5 ($n=2.35$), $\alpha=25^\circ$,
- e) Reflexion am System Probe/Luft, $\alpha=25^\circ$.

Die Polarisation der einfallenden Strahlung ist transversal magnetisch (TH).

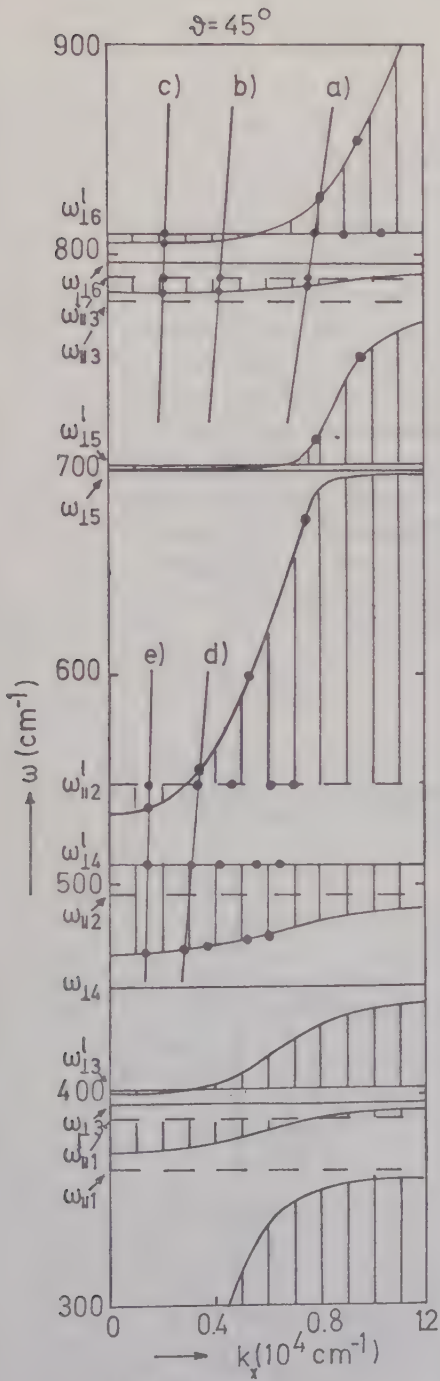


Abb. 24 a

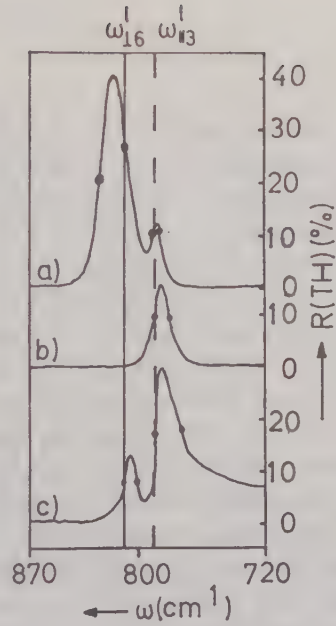


Abb. 24 b

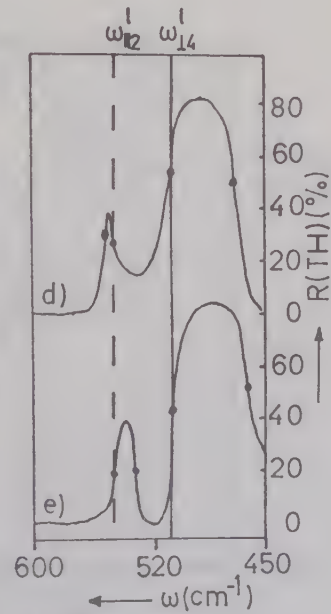


Abb. 24 c

Nach der Gleichung $k=(\omega/c)n(\omega)\sin\alpha$ hängt der Betrag des Wellenvektors vom Einfallswinkel α sowie vom Brechungsindex $n(\omega)$ des ATR-Halbzylinders ab (Abb.22). k wird deshalb minimal bei $\alpha=0$ und Reflexion am System Luft/Probe. Der Brechungsindex des Mediums außerhalb des Kristalls beträgt dann $n(\omega)=1$. Senkrechter Einfall ($\alpha=0$) läßt sich jedoch experimentell nicht verifizieren (s.4.2.). Da die Dispersionskurven in Abb.23 und Abb.24 bei kleinen k -Werten nahezu horizontal verlaufen, bewirkt der endliche k -Wert bei den experimentellen Spektren nur geringe Abweichungen von den Wendepunkten bei $k=0$. Für Dispersionskurven mit steilem Anstieg für $k\approx 0$ kann durch eine Anpassung der berechneten Dispersion an die experimentellen Daten eine Extrapolation zu $k=0$ vorgenommen werden. Die Abweichungen in den untersuchten Beispielen liegen im Bereich der Meßgenauigkeit von ω .

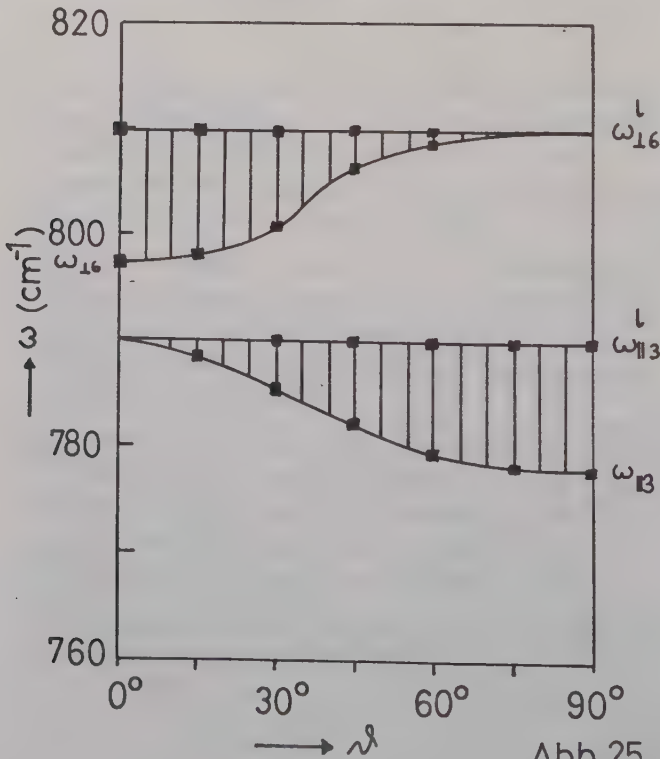


Abb.25

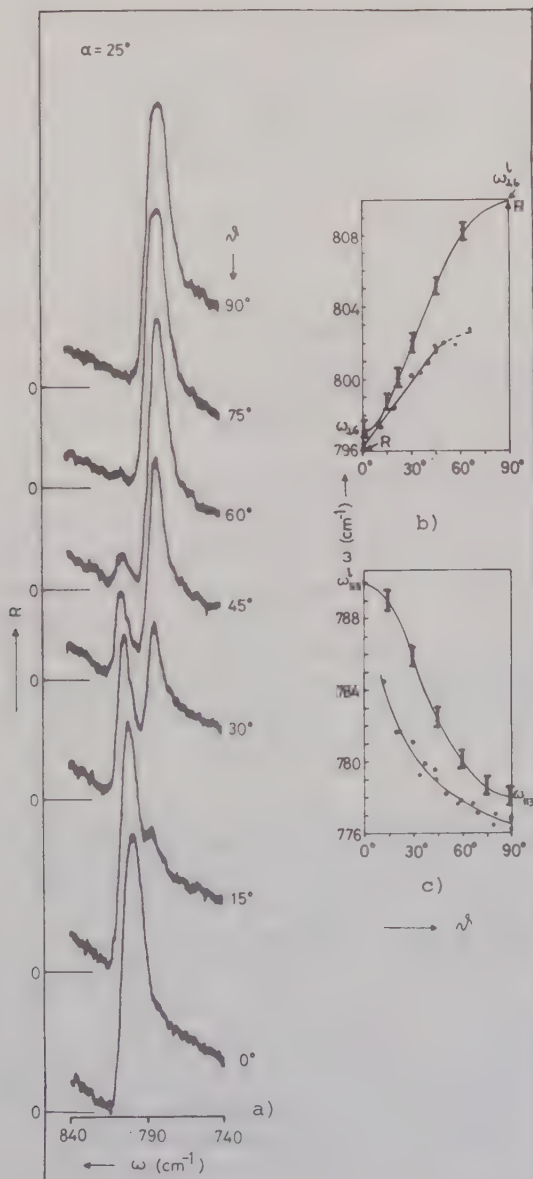


Abb. 26

Abb. 25

Darstellung der Bereiche vollständiger Reflexion für α -Quarz im Wellenzahlbereich von 760 cm^{-1} bis 820 cm^{-1} bei $k=0$ in Abhängigkeit von λ . Die schraffierten Gebiete kennzeichnen die Bereiche, die bei Vernachlässigung der Dämpfung die Reflexion 1 aufweisen.

Abb. 26

- a) Reflexionsspektren für verschiedene Kristallschnitte von α -Quarz mit $\alpha=25^\circ$ und $n=1$. Gemessen wurde die Reflexion R von TH-polarisierter einfallender Strahlung.
- b,c) Berechnete Richtungsdispersion für den Übergang $\omega_{16} \rightarrow \omega_{16}^l$ und $\omega_{13}^l \rightarrow \omega_{13}$ nach Abb.25 (aus/159/).
- I: Meßpunkte aus den Spektren in Abb.25a.
- ▲R: Meßpunkte aus Ramanmessungen in /165,166/.
- ,● : Meßpunkte aus Infrarotmessungen in /165,166/. Die Kurve bei diesen Meßpunkten ist keine berechnete Dispersionskurve, sondern lediglich eine Hilfslinie.

In Abb. 26b und 26c sind die Resultate (I) aus den Spektren in Abb.26a mit der von Merten /159/ berechneten Richtungsdispersion verglichen. Die Ergebnisse der hier durchgeführten Messungen stimmen sehr gut mit den theoretischen Dispersionskurven überein. Zusätzlich sind in Abb.26a,b die Meßwerte von Couture-Mathieu /165,166/ (○,●) eingetragen. Man sieht, daß die Auswertung der Maxima von Reststrahlenbanden, wie es in /165,166/ vorgenommen wurde, zu Ergebnissen führt, die von der berechneten Richtungsabhängigkeit der außerordentlichen Phononen abweichen.

In Abb.26c ist ein Richtungsdispersionszweig mit einem $1 \rightarrow t$ Übergang ($\omega_{13}^e \rightarrow \omega_{13}$) innerhalb der Rasse A_2 dargestellt. Phononen der Rasse A_2 können für α -Quarz im Raman-Effekt beobachtet werden. Im Bereich $0 < \lambda < \frac{\pi}{2}$ weisen die außerordentlichen Phononpolaritonen gemischten Charakter (A und E) auf. Die Messung des erwähnten $1 \rightarrow t$ Übergangs durch Ramanstreuung ist deshalb nur in einem Bereich von λ möglich, in dem der E-Charakter genügend groß ist /57/. Im Infrarotexperiment kann die Richtungsdispersion dagegen vollständig bestimmt werden.

5.1.3. Die Dispersion von Phononpolaritonen bei Berücksichtigung der Dämpfung

Die Dispersion von gedämpften Phononpolaritonen wurde bisher nur theoretisch behandelt (z.B. /16/). Eine Berechnung der Dispersionskurven mit komplexer Dielektrizitätsfunktion aus den Dispersionsrelationen (s.2.4.) ist nur für die Spezialfälle rein räumlicher bzw. rein zeitlicher Dämpfung möglich. Experimentell erhält man diese Dispersionskurven bei Raman-Streuung an thermisch angeregten Polaritonen (rein zeitliche Dämpfung) bzw. bei Transmissionsmessungen (rein räumliche Dämpfung) /16/.

Im folgenden wird die Dispersion von Phononpolaritonen mit gemischter Dämpfung (räumlich und zeitlich) in Frequenzbereichen starker Dämpfung untersucht. Diese Art der Dämpfung tritt bei Reflexions- bzw. ATR-Messungen auf und ist bisher weder in theoretischen noch in experimentellen Arbeiten behandelt.

Die charakteristischen Eigenschaften von Phononpolaritonen mit gemischter Dämpfung lassen sich an Hand der Dispersionskurven von ordentlichen Phononpolaritonen von α -Quarz

aufzeigen. Da, abgesehen von ferroelektrischen Kristallen, bei nichtmagnetischen Dielektrika eine starke Dämpfung der Polaritonen nur in den Frequenzbereichen der Reststrahlenbanden auftritt - außerhalb dieser Gebiete ist die Dämpfung sehr gering und deshalb vernachlässigbar /16/ -, beschränken sich die folgenden Untersuchungen auf jene Bereiche. Ausgewählt wurden die Reststrahlenbanden $\omega_{15} - \omega_{15}^l$ ($\omega_{15} = 697 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{15}^l = 699 \text{ cm}^{-1}$) und $\omega_{16} - \omega_{16}^l$ ($\omega_{16} = 797 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{16}^l = 809,7 \text{ cm}^{-1}$).

Die Dispersion der Phononpolaritonen ohne Dämpfung ist in Abb.27 für einen Frequenzbereich in der Umgebung der Reststrahlenbande $\omega_{15} - \omega_{15}^l$ dargestellt. Wird die geometrische Anordnung von Abb.4 in 2.5. mit $C\hat{x}$ (C: optische Achse) verwendet, dann erhält man bei Vernachlässigung der Dämpfung in den schraffierten Gebieten von Abb.27 vollständige Reflexion TH-polarisierter Strahlung. In Abb.27 ist zusätzlich die Frequenzabhängigkeit von $\tilde{\epsilon}_l$ bzw. $\tilde{\epsilon}_\parallel$ eingezeichnet, die mit Gl.(33) und den Eingabedaten aus /74/ berechnet wurde. Eine starke Dämpfung der Phononpolaritonen erhält man in Frequenzbereichen mit großen Werten von $\text{Im } \tilde{\epsilon}_l$ bzw. $\text{Im } \tilde{\epsilon}_\parallel$. Im betrachteten Beispiel beeinflusst in der Nähe der Reststrahlenbande lediglich der Imaginärteil von $\tilde{\epsilon}_l$ die Dispersion von Phononpolaritonen ($\text{Im } \tilde{\epsilon}_\parallel \approx 0$).

Abb. 27

Dispersionskurven der ordentlichen Phononpolaritonen von α -Quarz im Wellenzahlbereich von 650 cm^{-1} bis 750 cm^{-1} . Die Dämpfung ist vernachlässigt. In den schraffierten Gebieten wird TH-polarisierte Strahlung vollständig reflektiert ($R=1$). Zusätzlich ist die Frequenzabhängigkeit von $\text{Re } \tilde{\epsilon}_l$ und $\text{Im } \tilde{\epsilon}_l$ sowie von $\text{Re } \tilde{\epsilon}_\parallel$ und $\text{Im } \tilde{\epsilon}_\parallel$ eingezeichnet (nach Gl.(33) und den Eingabedaten aus /74/).

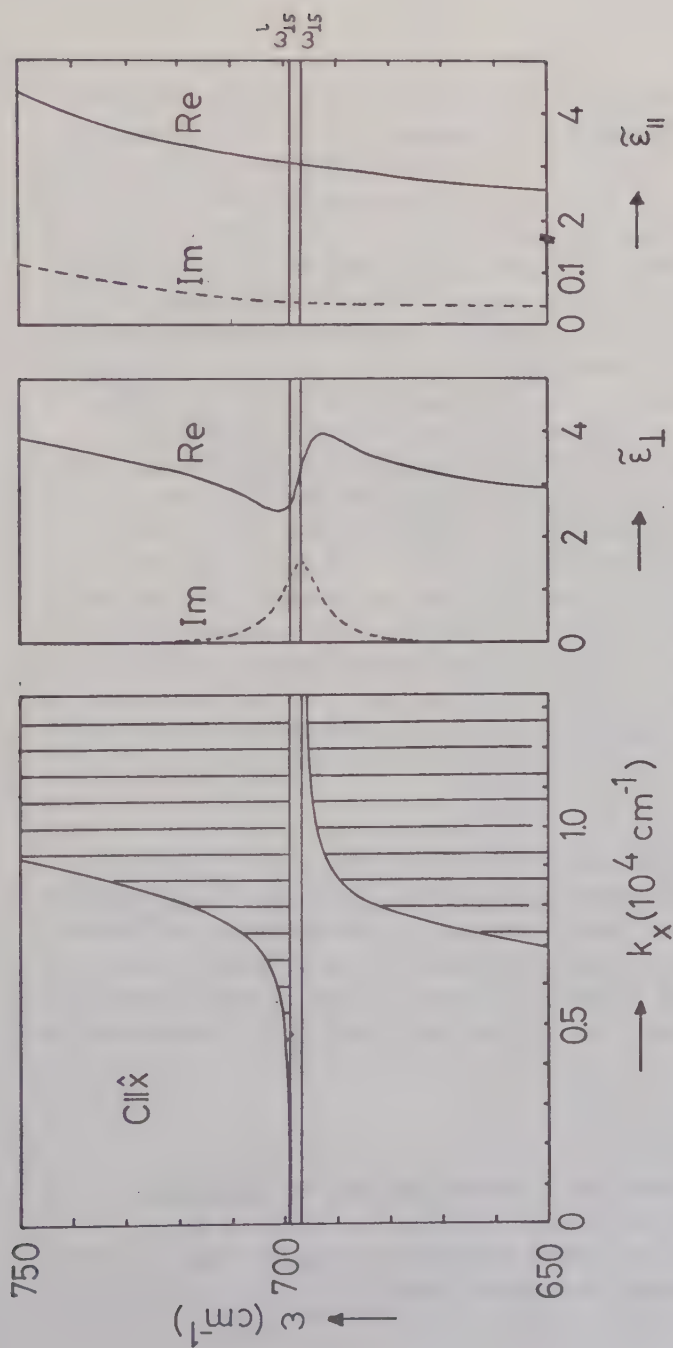


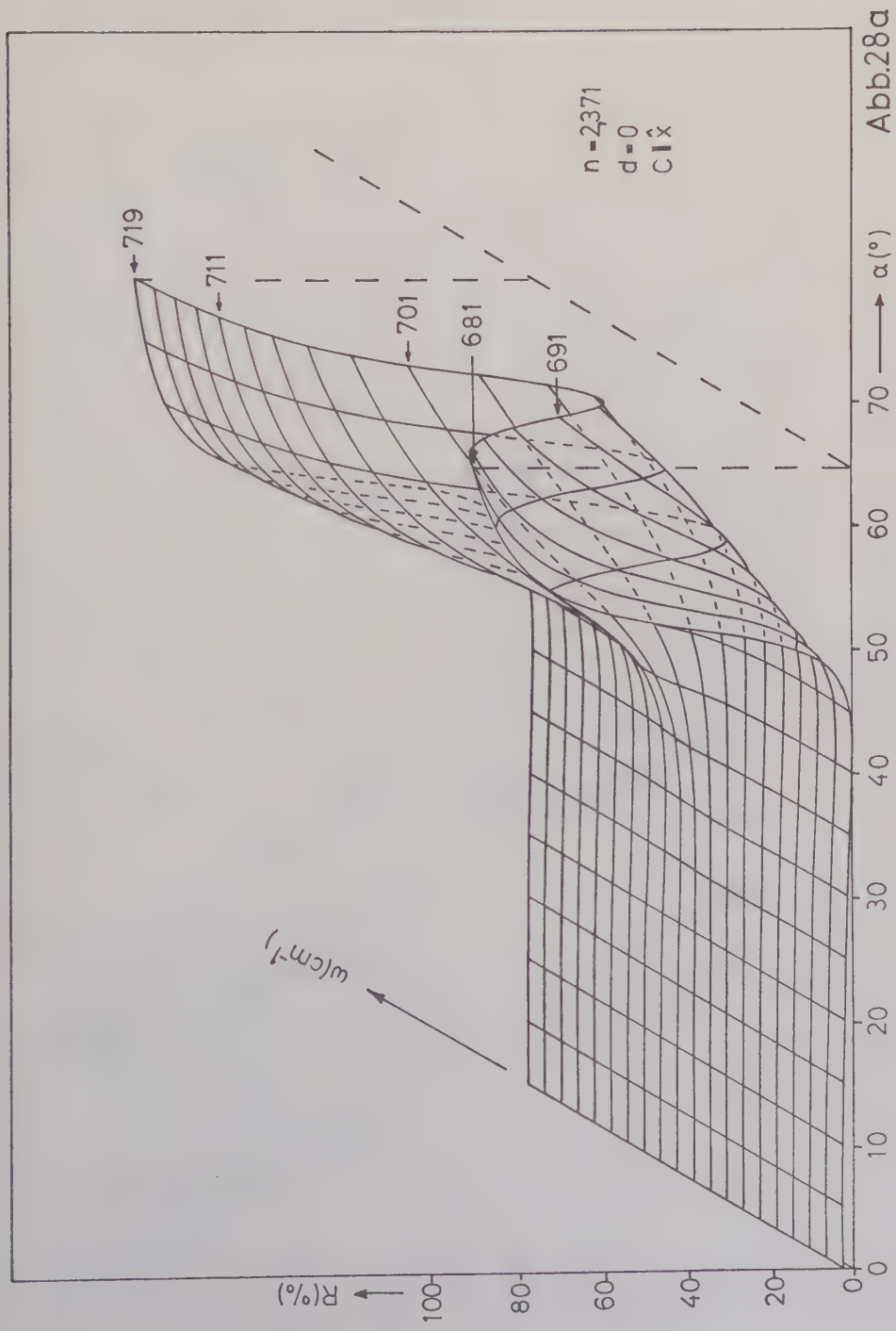
Abb. 27

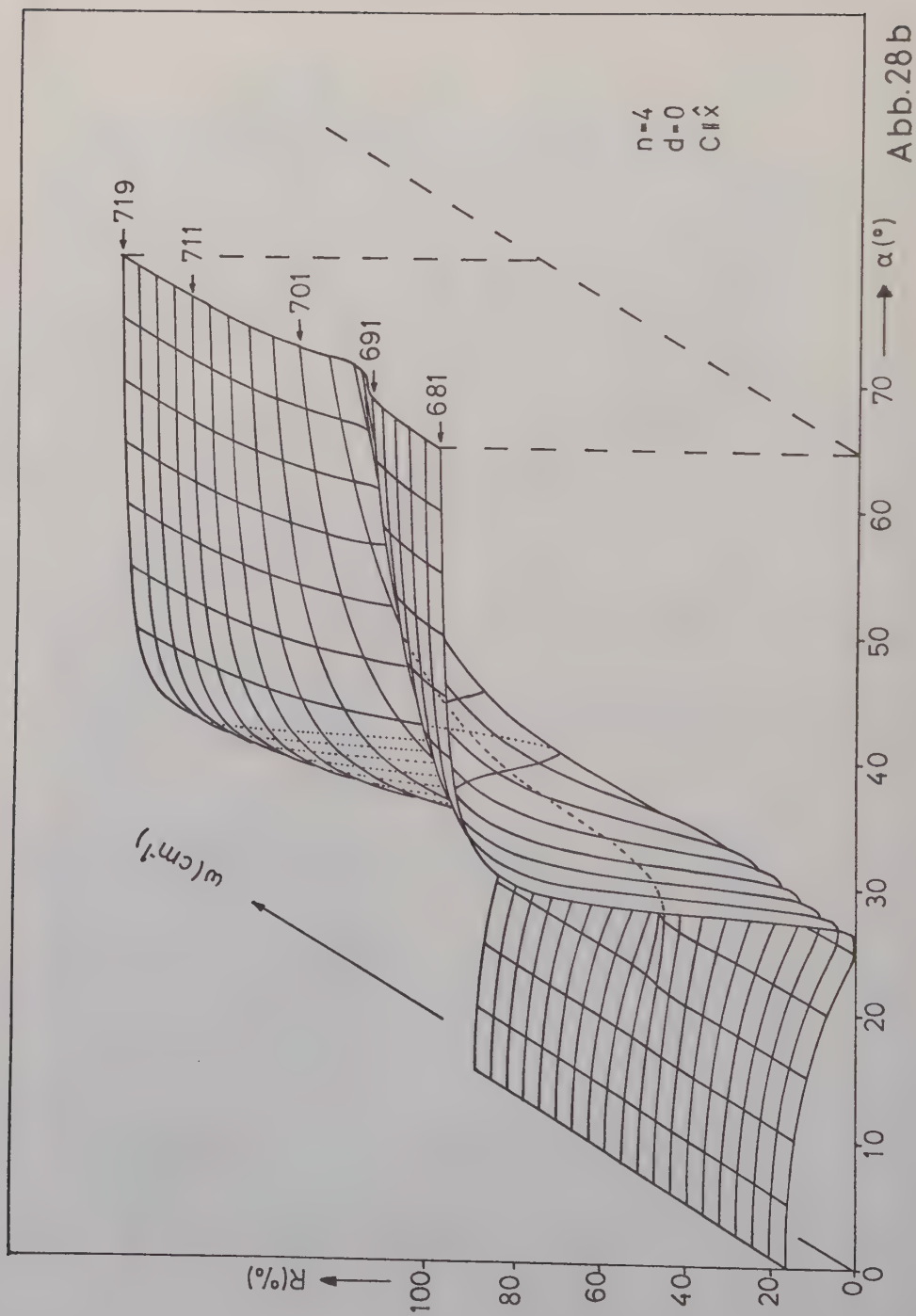
Wird die Dämpfung berücksichtigt, so kann bei gemischter Dämpfung (ω komplex, k komplex) mit Hilfe der Dispersionsrelation aus 3.2.2.1. die Dispersion der Phononpolaritonen nicht berechnet werden. Eine Bestimmung der Dispersionskurven für diesen Fall ist aus einer dreidimensionalen Darstellung der berechneten TH-Reflexion in Abhängigkeit von der Frequenz ω und dem Einfallswinkel α möglich. Abb.28a und Abb.28b zeigen die berechnete TH-Reflexion in Abhängigkeit von ω und α für die Anordnung in Abb.4 ($C \parallel \hat{x}$). Die TH-Reflexion in Abb.28a und Abb. 28b wurde mit der Reflexionsformel (52) in 2.5. und der geometrischen Anordnung von Abb.4 ($C \parallel \hat{x}$) berechnet. Der Brechungsindex außerhalb des Kristalls hat in Abb.28 die Werte $n = 2,371$ (KRS-5) und $n = 4$ (Ge). In den räumlichen Darstellungen von Abb.28 ist der Winkelbereich den experimentellen Möglichkeiten angepaßt. Mit der verwendeten ATR-Einheit erhält man einen maximalen Einfallswinkel von 65° . Da eine Überprüfung der berechneten Reflexion durch das Experiment für $\alpha > 65^\circ$ nicht vorgenommen werden kann, wurde auf eine Berechnung der Werte des Wellenvektors mit $n = 4$ in diesem Bereich verzichtet.

Die Dispersionskurven der Phononpolaritonen erhält man aus den Wendepunkten von $R(\alpha, \omega)$ in Abb.28. Es ist erkennbar, daß die Wendepunkte von Reflexionskurven bei konstanter Frequenz bzw. bei konstantem Einfallswinkel unterschiedliche Dispersionskurven liefern. Diese Dispersionskurven entsprechen wie bei den Oberflächen-Phononpolaritonen

Abb. 28

Dreidimensionale Darstellung der TH-Reflexion $R(\alpha, \omega)$ für die geometrische Anordnung in Abb.4.
 n : Brechungsindex des Mediums außerhalb des Kristalls, C : optische Achse.





virtuellen Zuständen mit verschiedener Orientierung des Real- bzw. Imaginärteils von $\tilde{k}$ (s.3.5.2.). Eine Auswertung der Wendepunkte von Reflexionskurven bei konstantem α führt zu Dispersionskurven, die einen Verlauf wie im ungedämpften Fall aufweisen (Abb.27) - eine Auswertung von Wendepunkten bei kleinem Einfallswinkel ist im vorliegenden Fall auf Grund der sehr schmalen Reststrahlenbande nicht möglich. Diese Dispersionskurven sollen im folgenden nicht näher behandelt werden, da sie bereits in /13/ untersucht wurden.

Den Verlauf der Wendepunkte von Reflexionskurven bei konstanter Frequenz zeigt die gestrichelte bzw. die strichpunktierte Kurve in Abb.29. Die beiden Kurven entsprechen den Dispersionskurven von virtuellen Moden mit $\text{Re } \tilde{k} \perp \text{Im } \tilde{k}$. Aus Abb.29 ist erkennbar, daß die Dispersionskurven dieser Moden ähnlich wie bei rein räumlicher Dämpfung (durchgezogene Kurve in Abb.29) innerhalb der Reststrahlenbande verlaufen und Umkehrpunkte aufweisen. Der Verlauf der Dispersionskurven ist jedoch abhängig vom Brechungsindex des Mediums außerhalb des Kristalls (s.z.B. Gl.(122)). Bei der Untersuchung von Phononpolaritonen muß deshalb der Einfluß der experimentellen Anordnung mit berücksichtigt werden.

Abb. 29

Dispersionskurven von ordentlichen Phononpolaritonen aus den Wendepunkten in Abb.28a,b für $\omega = \text{const.}$
 $\omega = \text{Re } \tilde{k}_x$ ist die Dispersion für rein räumliche Dämpfung ($\text{Im } \tilde{\omega} = 0$).

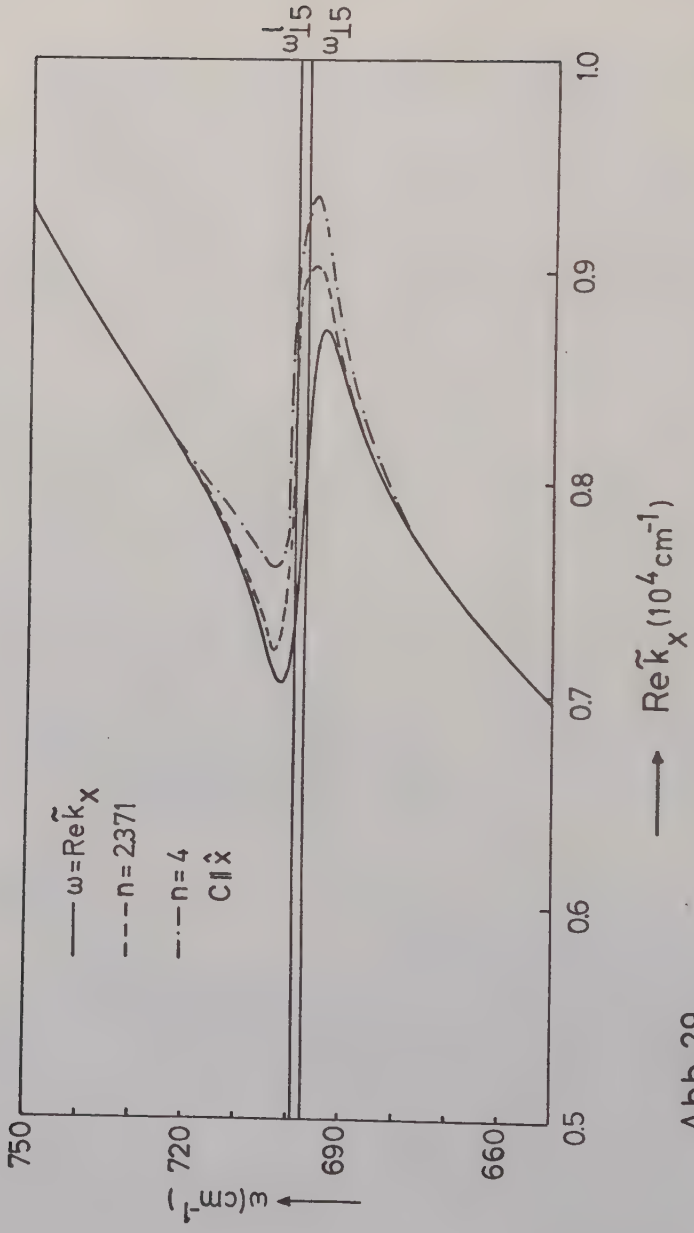


Abb. 29

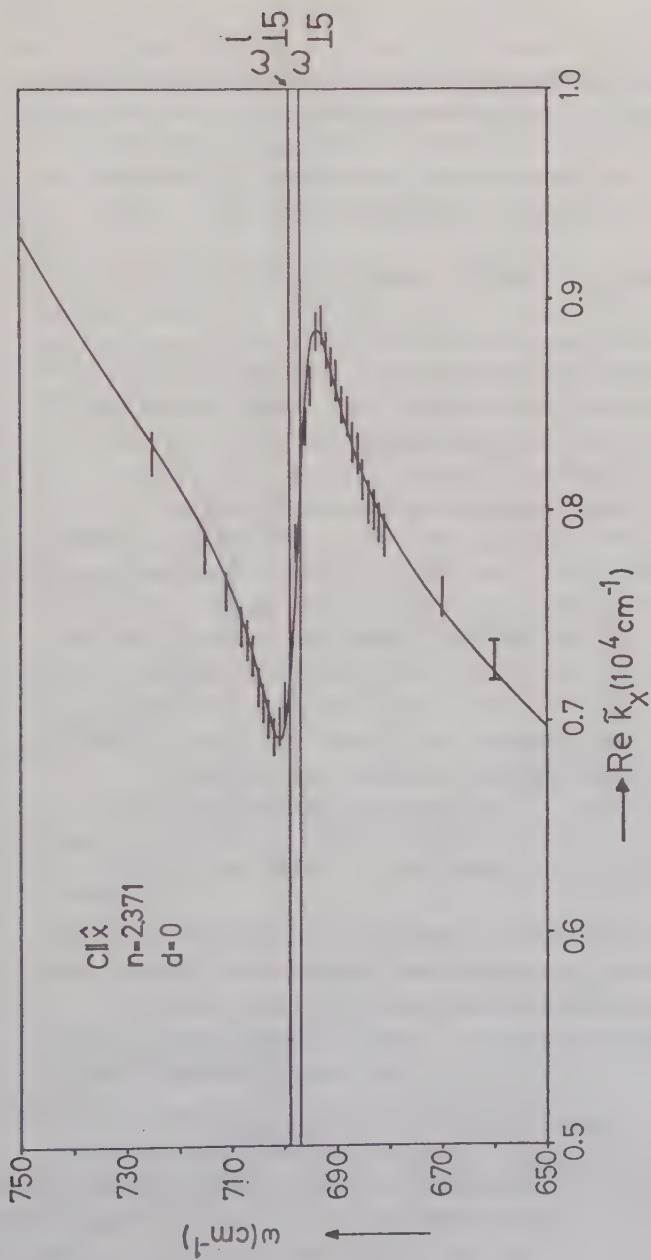


Abb. 30

Abb. 30

Gemessene Dispersion von ordentlichen Phononpolaritonen an α -Quarz mit Meßpunkten ($\blacktriangle$) aus Spektren, die bei konstanter Frequenz ω registriert wurden. Die durchgezogene Kurve ist den Meßwerten mit $\gamma_{15}/2 = 3.7$ und $\gamma_{15}^l/2 = 3.3$ angepaßt.⁺

Die experimentell ermittelte Dispersionskurve von virtuellen Moden mit $\text{Re } \tilde{k} \perp \text{Im } \tilde{k}$ zeigt Abb.30. Ein Vergleich der Meßpunkte mit den berechneten Kurven in Abb.29 zeigt, daß bei Kenntnis der Umkehrpunkte eine Berechnung der Dämpfungsparameter von Phononen vorgenommen werden kann. Nach /74/ sind die Dämpfungskonstanten für die Phononen ω_{15} und ω_{15}^l durch die Werte $\gamma_{15}/2 = 4.2$ und $\gamma_{15}^l/2 = 4.2$ gegeben. Diese Dämpfungskonstanten wurden in /148/ mit einer Genauigkeit von etwa 20 % aus experimentellen Daten ermittelt. Eine Anpassung der Dispersionskurven an die hier ermittelten Meßwerte erfordert die Werte $\gamma_{15}/2 = 3.7$ und $\gamma_{15}^l/2 = 3.3$.⁺ Berücksichtigt man den Fehler in der Bestimmung der k-Werte, so weisen diese Werte lediglich eine Unsicherheit von 10 % auf. Durch die experimentelle Bestimmung der Umkehrpunkte von Dispersionskurven können demnach Dämpfungskonstanten genauer als mit bisher üblichen Methoden (z.B. Kramers-Kronig-Analyse) bestimmt werden. Die hier ermittelten Werte für γ_{15} und γ_{15}^l liegen innerhalb der in /148/ angegebenen Fehlergrenzen.

In kürzlich erschienenen Arbeiten von Biraud-Laval et al. /168-172/ werden die Dämpfungskonstanten der Phononen von α -Quarz durch kohärente Anregung von Polaritonen mit zwei Laserstrahlen gemessen. Diese Methode führt zu Ergebnissen die z.T. erheblich von den bisher bekannten und in

⁺ Die durchgezogene Kurve in Abb.30 entspricht den Wendepunkten der berechneten Reflexion bei konstanter Frequenz. Zur Berechnung wurden, abgesehen von $\tilde{\omega}_{15}$ und $\tilde{\omega}_{15}^l$ ($\tilde{\omega}_{15} = 697 - i3.7 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\omega}_{15}^l = 699 - i3.3 \text{ cm}^{-1}$) die komplexen Phononenfrequenzen in /74/ verwendet.

dieser Arbeit ermittelten Parametern abweichen. Da auf die Dispersion von gedämpften Phononpolaritonen die experimentelle Anordnung zur Anregung einen Einfluß ausübt, ergeben sich bei dem nichtlinearen Experiment in /168-172/ andere Dämpfungskonstanten. Ein Vergleich mit den Parametern bei linearen Experimenten - z.B. Reflexion oder ATR-Methode - ist deshalb nicht möglich.

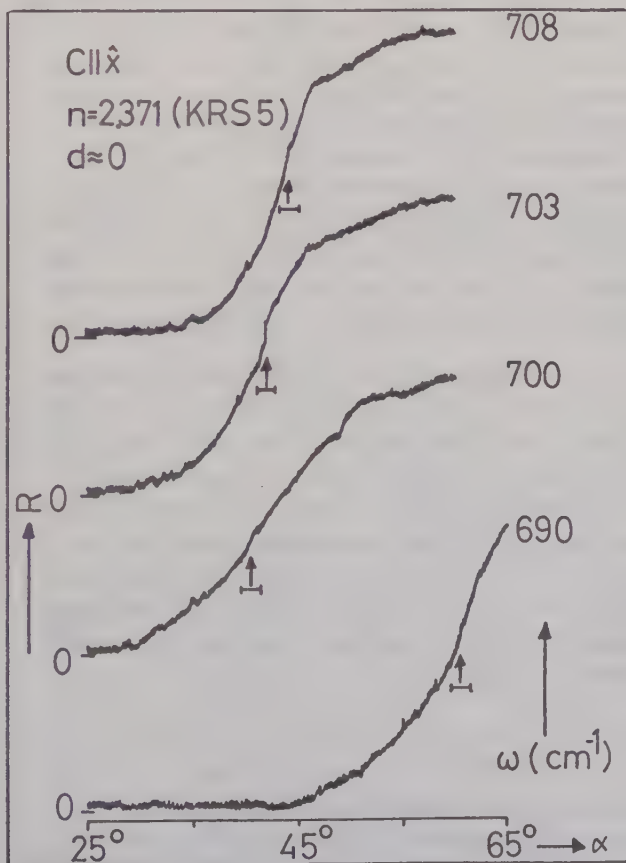


Abb. 31

Gemessene Spektren bei konstanter Frequenz ω in Abhängigkeit vom Einfallswinkel α . Die Wendepunkte ($\uparrow$) entsprechen der Dispersion von virtuellen Moden mit $\text{Re } \tilde{k}$ und $\text{Im } \tilde{k}$.

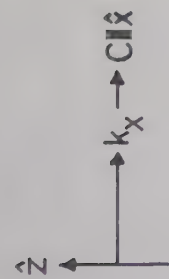
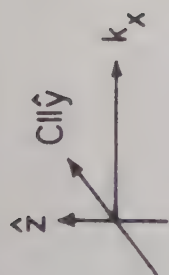
In Abb.31 sind einige Beispiele gemessener Spektren dargestellt. Die Spektren wurden mit einem KRS-5 Halbzylinder bei konstanter Frequenz registriert. An den markierten Wendepunkten ($\uparrow$) ist das Umkehren der Dispersionskurve und der rückläufige Zweig deutlich erkennbar.

Die Dispersion von ordentlichen Phononpolaritonen ohne Dämpfung und den Verlauf von $\tilde{\epsilon}_{\perp}$ bzw. $\tilde{\epsilon}_{\parallel}$ im Bereich 760 cm^{-1} bis 840 cm^{-1} zeigt Abb.32. Es sind die Dispersionskurven von ordentlichen Phononpolaritonen dargestellt, die sich in einer Ebene parallel zur optischen Achse C (Abb.32a) bzw. in der isotropen Ebene senkrecht zur optischen Achse ausbreiten (Abb. 32b). Bei Vernachlässigung der Dämpfung erhält man für beide Typen die gleichen Dispersionskurven. Eine Untersuchung der Dispersionskurven in Abb.32a bzw. 32b mit der ATR-Methode erfordert die Orientierungen $C \parallel \hat{x}$ bzw. $C \parallel \hat{y}$ (Abb.4 S.29). Bereiche vollständiger Reflexion sind in den entsprechenden Darstellungen durch die schraffierten Gebiete gekennzeichnet.

Ausschlaggebend für die Dämpfung der Moden in Abb.32 ist der Imaginärteil von $\tilde{\epsilon}_{\perp}$ bzw. $\tilde{\epsilon}_{\parallel}$. Für die Orientierung $C \parallel \hat{x}$ (Abb. 32a) bestimmen sowohl $\text{Im } \tilde{\epsilon}_{\perp}$ als auch $\text{Im } \tilde{\epsilon}_{\parallel}$ den Grad der Dämpfung. Für $C \parallel \hat{y}$ (Abb.32b) ist nur $\text{Im } \tilde{\epsilon}_{\perp}$ zu berücksichtigen (s. auch 2.5.). Es ist deshalb zu erwarten, daß in Frequenzbereichen mit $\text{Im } \epsilon_{\parallel} \gg 0$ die Dispersionskurven der gedämpften polaren Gitterwellen in Abb.32a bzw. Abb.32b nicht mehr übereinstimmen. Die Voraussetzung $\text{Im } \epsilon_{\parallel} \gg 0$ ist in Abb. 32 durch die Reststrahlenbande $\omega_{\text{H3}} - \omega_{\text{H3}}^{\text{L}}$ gegeben. Im Bereich $\omega_{\text{L6}} - \omega_{\text{L6}}^{\text{L}}$ gilt zusätzlich $\text{Im } \tilde{\epsilon}_{\perp} \gg 0$.

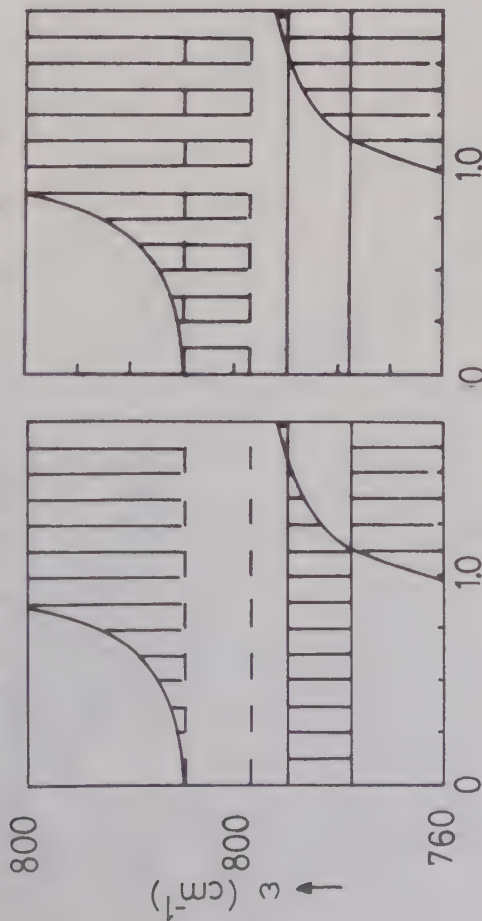
Abb.32

Dispersion ungedämpfter ordentlicher Phononpolaritonen von α -Quarz mit verschiedener Ausbreitungsrichtung. Die schraffierten Gebiete entsprechen Bereichen vollständiger TH-Reflexion bei den angegebenen Orientierungen der optischen Achse (s. Abb. 4, S.29). Zusätzlich ist der Verlauf von $\tilde{\epsilon}_{\perp}$ und $\tilde{\epsilon}_{\parallel}$ dargestellt.



$$\epsilon_x = \epsilon_z = \epsilon_{\perp}$$

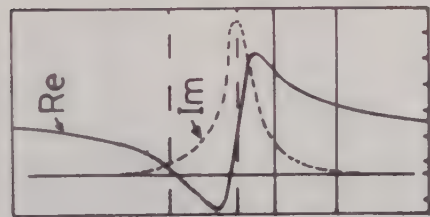
$$\epsilon_x = \epsilon_{\parallel}, \epsilon_z = \epsilon_{\perp}$$



a)

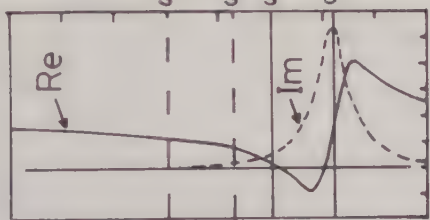
$k_x (10^4 \text{ cm}^{-1})$

b)



$\tilde{\epsilon}_L$

c)



$\tilde{\epsilon}_{\parallel}$

d)

Abb.32

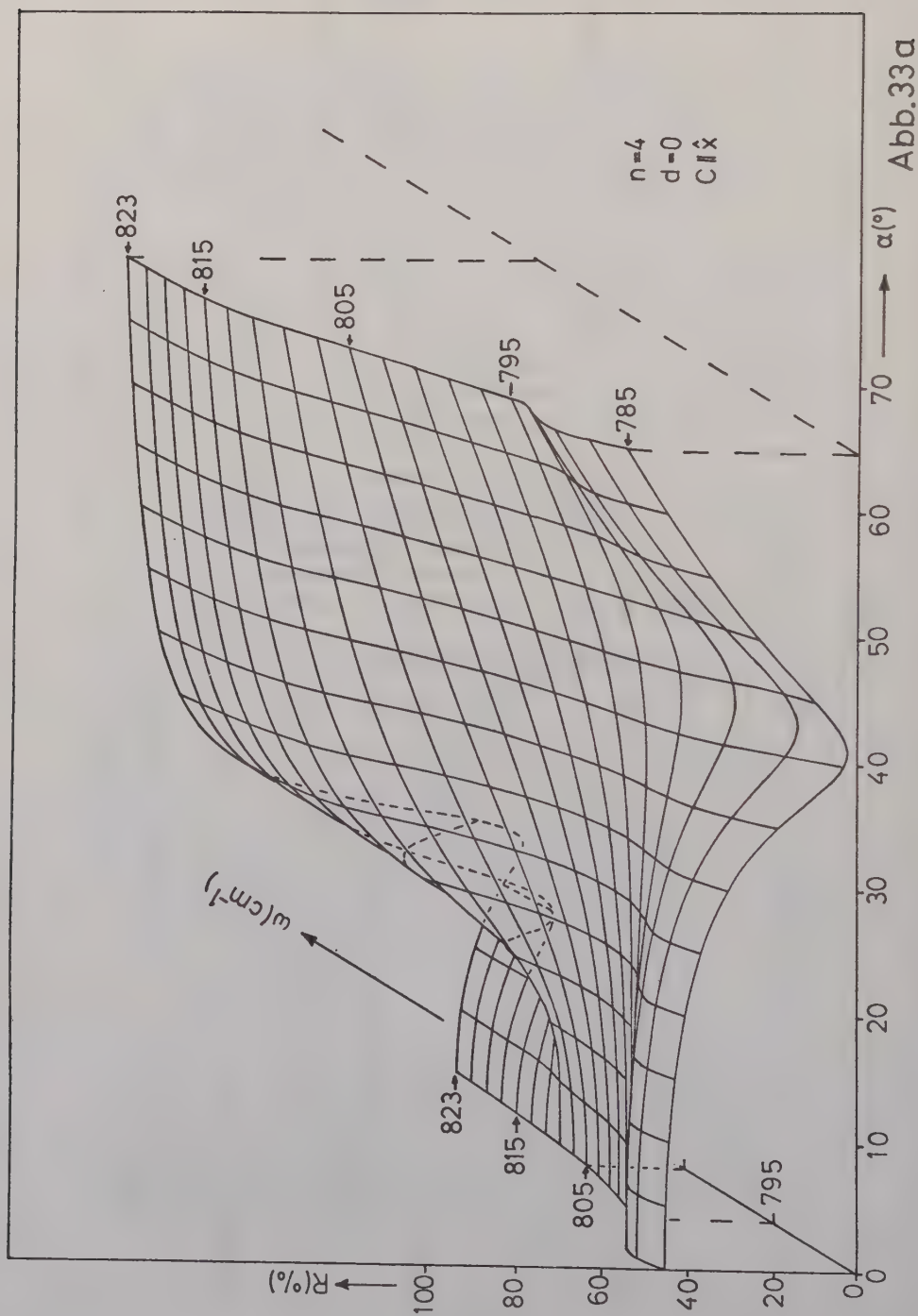


Abb.33a

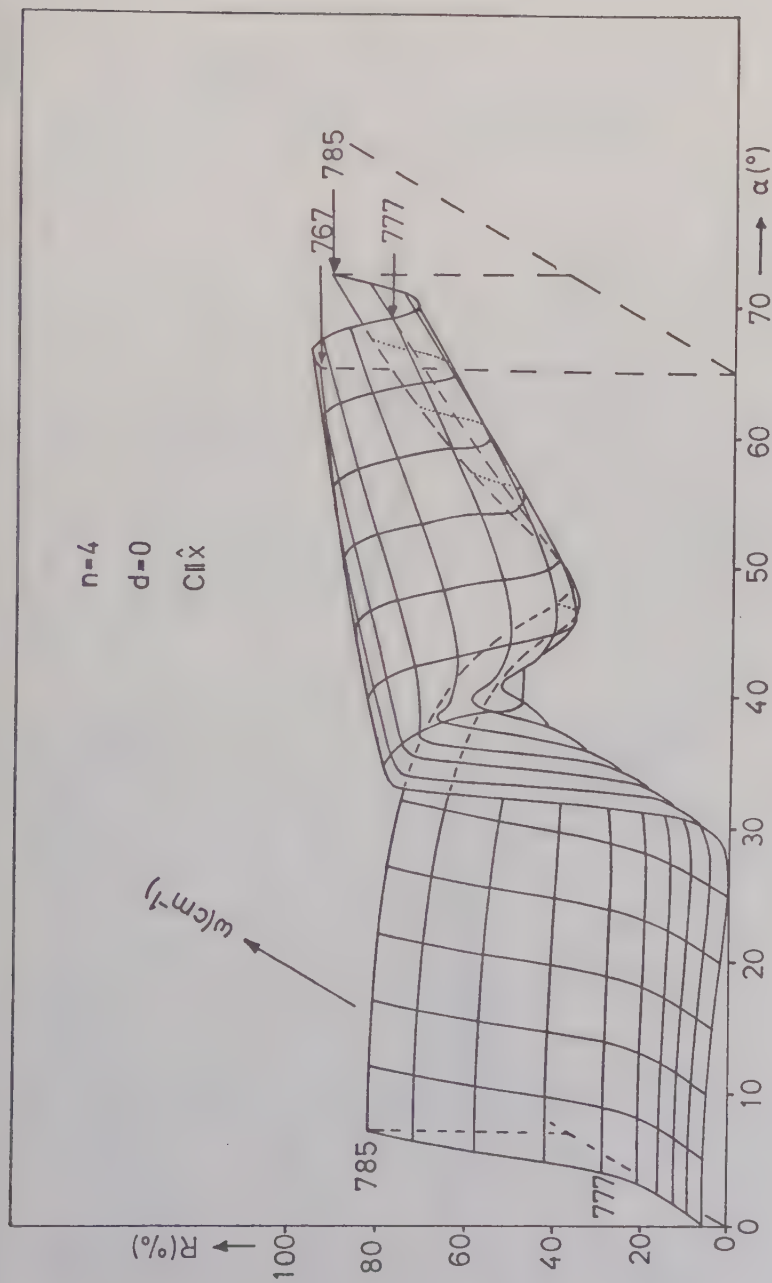


Abb. 33b

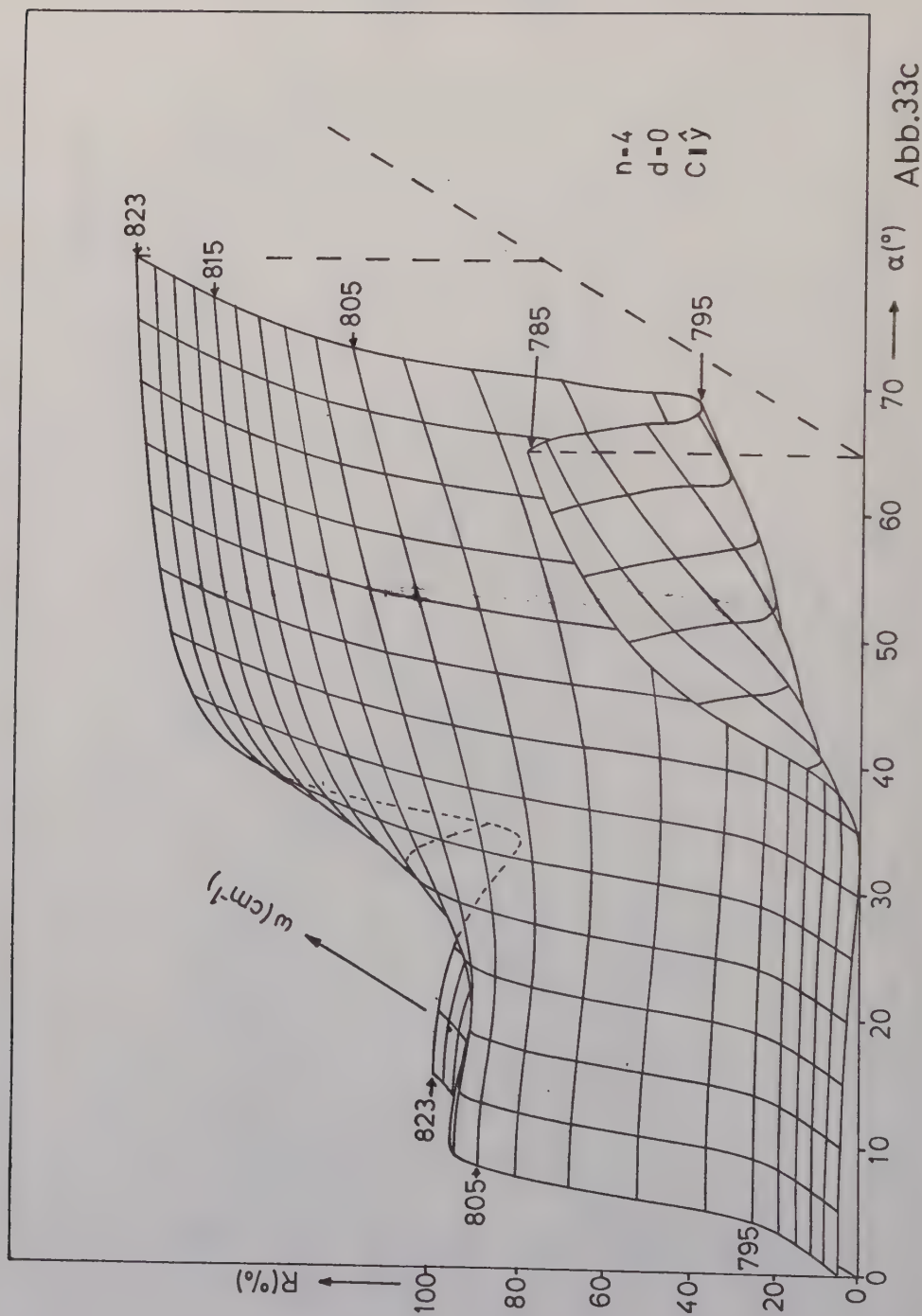


Abb.33c

Abb. 33

Dreidimensionale Darstellung der berechneten TH-Reflexion $R(\alpha, \omega)$ von α -Quarz für verschiedene Orientierungen der optischen Achse C (s. Abb. 4 und Abb. 31).

Die Dispersion von gedämpften ordentlichen Phononpolaritonen mit der in Abb. 32a bzw. 32b angegebenen Ausbreitungsrichtung kann aus der räumlichen Darstellung der Reflexion für die entsprechenden Orientierungen bestimmt werden. In Abb. 33 sind Ausschnitte dieser Darstellung für die Orientierungen $C \parallel \hat{x}$ (Abb. 33a) und $C \parallel \hat{y}$ (Abb. 33b, c) aufgezeigt. Im folgenden werden virtuelle Moden mit $\text{Re } \tilde{k}_x \perp \text{Im } \tilde{k}_x$ untersucht. Ihre Dispersionskurven erhält man aus den Wendepunkten von $R(\alpha, \omega)$ mit $\omega = \text{const.}$ Es sind solche Wendepunkte auszuwerten, die den Grenzen vollständiger Reflexion in Abb. 32 entsprechen.

Die Dispersionskurven für die Orientierung $C \parallel \hat{x}$ bzw. $C \parallel \hat{y}$ sind in Abb. 34 dargestellt. Zusätzlich ist die Dispersion der Phononpolaritonen bei rein räumlicher Dämpfung eingezeichnet ($\omega = \text{Re } \tilde{k}_x$). Der Brechungsindex des Mediums außerhalb des Kristalls beträgt $n = 4$ (Ge). Mit $n = 4$ und einem maximalen Einfallswinkel von 65° kann die betrachtete Dispersionskurve nicht vollständig bestimmt werden. Die Umkehrpunkte bei großen k -Werten liegen außerhalb des möglichen Meßbereichs der verwendeten experimentellen Anordnung. Zur Bestimmung dieser Umkehrpunkte wäre ein ATR-Kristall mit $n > 4$ notwendig. Ein dafür geeignetes Material - es müßte über einen größeren Frequenzbereich transparent sein -

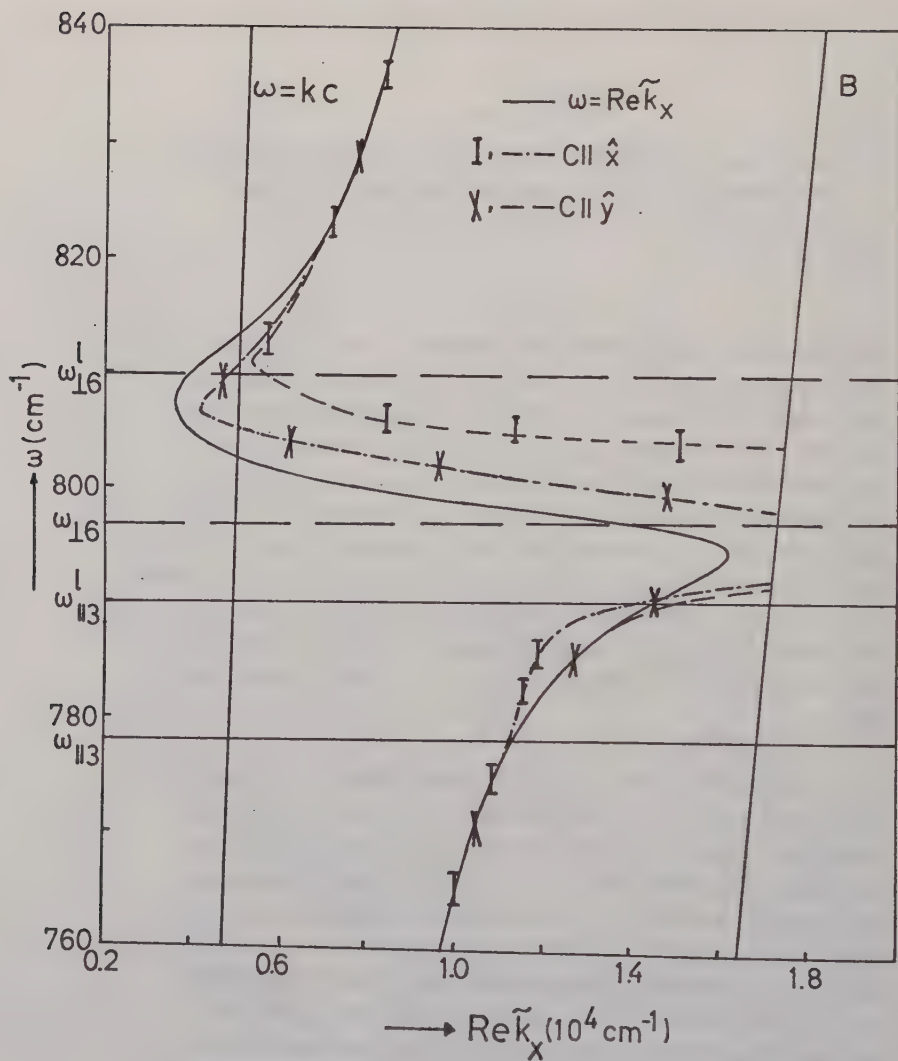


Abb. 34

Berechnete und gemessene Dispersion von gedämpften ordentlichen Phononpolaritonen an α -Quarz. $\omega = \text{Re } \tilde{k}$: Dispersion für rein räumliche Dämpfung, B: möglicher Meßbereich $n = 4$ und $\alpha = 65^\circ$, $\hat{x}, \hat{y}$: siehe Abb.4, S.29.

ist bisher nicht bekannt. Abgesehen davon, bewirkt ein derart großer Brechungsindex eine sehr geringe Durchlässigkeit auf Grund der hohen Reflexion an der Oberfläche des Halbzylinders. Allein aus Intensitätsgründen wären deshalb Messungen äußerst schwierig durchzuführen. Die charakteristischen Eigenschaften der betrachteten ordentlichen Phononpolaritonen können aber bereits in dem mit $n = 4$ möglichen Wellenvektorbereich aufgezeigt werden.

Die Dispersionskurven in Abb.34 sind in Frequenzbereichen mit geringer Dämpfung ($\text{Im } \tilde{\epsilon}_1 \approx 0$, $\text{Im } \tilde{\epsilon}_{\parallel} \approx 0$) für die beiden Orientierungen $C \parallel \hat{x}$ und $C \parallel \hat{y}$ entartet. Ein unterschiedlicher Verlauf liegt innerhalb oder in unmittelbarer Nähe der Reststrahlenbanden $\omega_{13} - \omega_{13}^l$ und $\omega_{16} - \omega_{16}^l$ vor. Grund dafür ist der verschiedene Einfluß von $\text{Im } \tilde{\epsilon}_1$ bzw. $\text{Im } \tilde{\epsilon}_{\parallel}$ auf die Dispersion der Phononpolaritonen. Im Bereich $\omega_{12} - \omega_{13}^l$ gilt $\text{Im } \tilde{\epsilon}_{\parallel} \gg 0$ und $\text{Im } \tilde{\epsilon}_1 \approx 0$ d.h. die Dämpfung wirkt sich im wesentlichen auf die Moden für die Orientierung $C \parallel \hat{x}$ aus. Unterschiedliche Dispersionskurven erhält man auch im Bereich der Reststrahlenbande $\omega_{16} - \omega_{16}^l$. Hier dominiert der Einfluß von $\text{Im } \tilde{\epsilon}_1$ ($\text{Im } \tilde{\epsilon}_{\parallel} \approx 0$).

Der Verlauf der berechneten Dispersionskurven in Abb.34 konnte experimentell bestätigt werden. Die eingetragenen Meßpunkte stammen aus ATR-Spektren, die mit einem Gehalbzylinder bei konstanter Frequenz in Abhängigkeit vom Einfallswinkel registriert wurden.

5.1.4. Die Dispersion transversal magnetisch polarisierter Oberflächen-Phononpolaritonen bei Berücksichtigung der Dämpfung.

Der Einfluß der Dämpfung auf die Dispersion von TH-polarisierten Oberflächenwellen wird am Beispiel außerordentlicher Oberflächen-Phononpolaritonen von α -Quarz aufge-

zeigt. Eine Wahl dieser Moden bietet sich deshalb an, weil hier sowohl reell angeregte als auch photonen-induzierte Dispersionszweige auftreten können. Die Ergebnisse für reell angeregte Oberflächen-Phononpolaritonen lassen sich auf Grund gleicher physikalischer Eigenschaften auch auf ordentliche Oberflächen-Phononpolaritonen und auf Phononpolaritonen isotroper Kristalle übertragen (s. 3.1. und 3.2.2.). Es werden im folgenden nur Oberflächenwellen behandelt, die sich außerhalb des Kristalls in Luft ausbreiten ($\epsilon_M = 1$ in Abb.13). Die Verwendung eines Mediums mit $\epsilon_M > 1$ hat keine prinzipiellen Änderungen zur Folge. Man erhält lediglich eine Verschiebung der Dispersionskurven zu niedrigen Frequenzen.

Reell angeregte außerordentliche Oberflächen-Phononpolaritonen existieren z.B. im Frequenzbereich der Reststrahlenbanden $\omega_{H2} - \omega_{H2}^l$ und $\omega_{L4} - \omega_{L4}^l$ für die Orientierung $C \parallel \hat{x}$ in Abb.13 ($\omega_{H2} = 495 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{H2}^l = 547.7 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{L4} = 450 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{L4}^l = 509.8 \text{ cm}^{-1}$). Bei Vernachlässigung der Dämpfung erhält man im Bereich der Überlappung beider Reststrahlenbanden ($\epsilon_1 < 0$, $\epsilon_2 < 0$) einen reell angeregten Dispersionszweig, der für $k \rightarrow \infty$ gegen die Grenzfrequenz $\omega_s = 509 \text{ cm}^{-1}$ konvergiert /14,32/. Der Verlauf dieser Dispersionskurve wurde in harmonischer Näherung in /14,32/ berechnet (Abb.35).

Eine Berechnung der Dispersionskurven von gedämpften Moden kann nur vorgenommen werden, wenn die zur Anregung der Oberflächenpolaritonen verwendete experimentelle Anordnung mit berücksichtigt wird (s. 3.5.). In einer dreidimensionalen Darstellung der Reflexion $R(\alpha, \omega)$ einer ATR-Anordnung (Abb.17) entsprechen die Minima den Dispersionskurven im $(\omega, \vec{k})$ -Diagramm. Abb.36 zeigt Ausschnitte

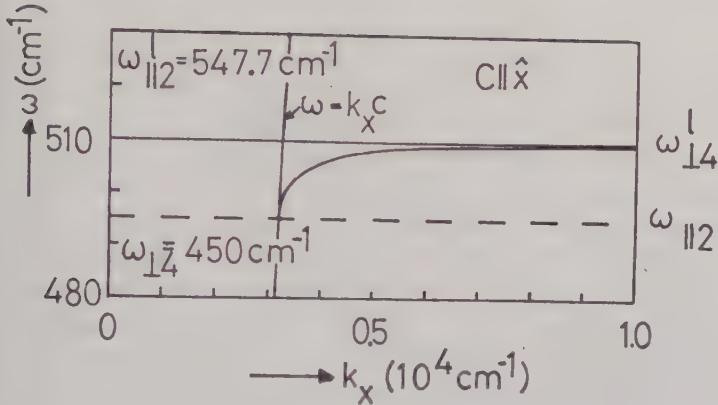


Abb. 35

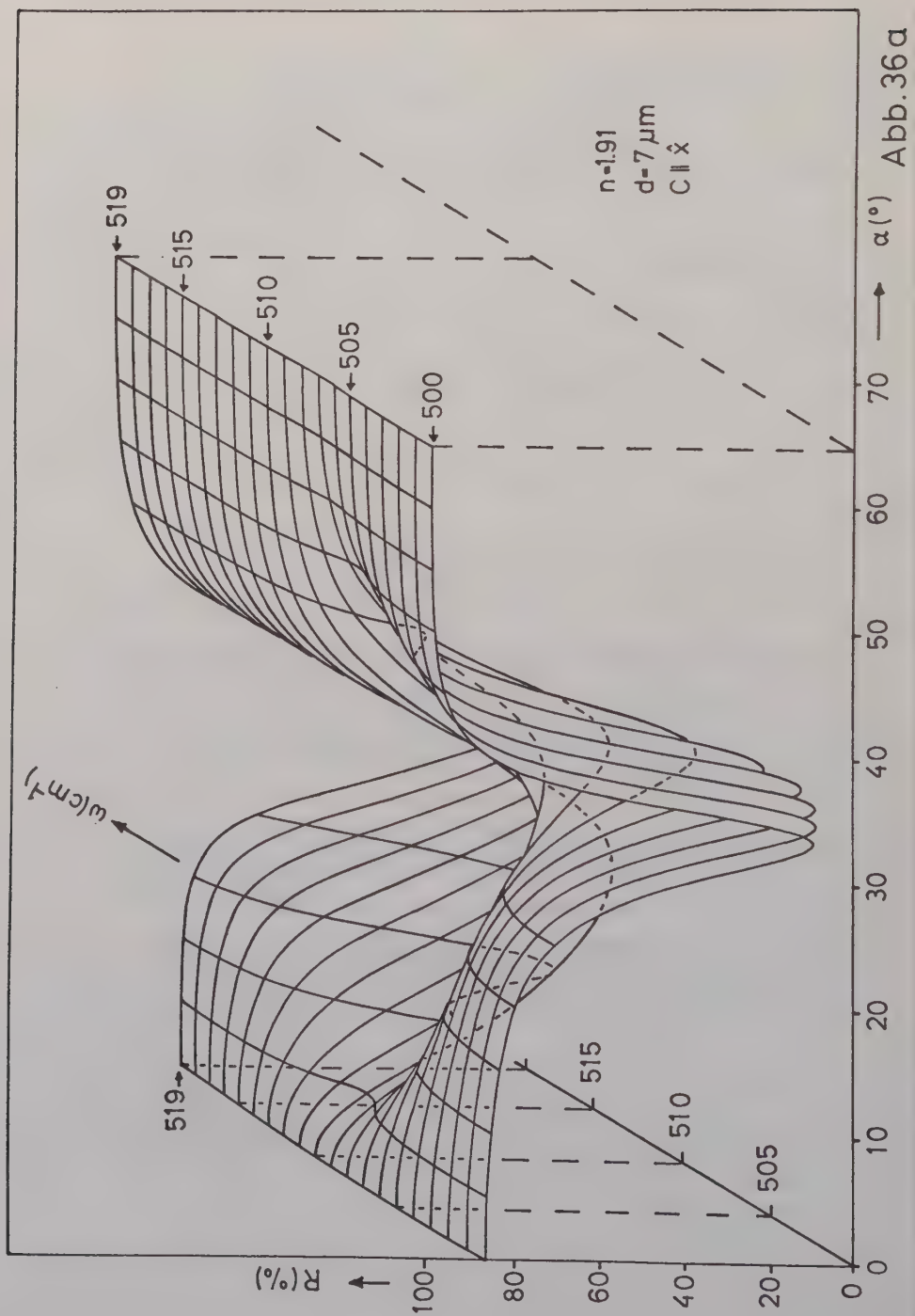
Berechnete Dispersion von ungedämpften außerordentlichen Oberflächen-Phononpolaritonen an α -Quarz nach Gl.(97) mit $\epsilon_H = 1$ (nach /14/).

von räumlichen Darstellungen der berechneten TH-Reflexion $R(\alpha, \omega)$ in dem betrachteten Frequenzbereich (Abb.35). Die Reflexion wurde mit Gl.(109) für verschiedene Abstände d und unterschiedliche Brechungsindizes der ATR-Kristalle berechnet (Abb.17).

Der Frequenzbereich zwischen ω_{n2} und ω_{14}^l ist in Abb.36a bis Abb.36c dargestellt. Aus den Minima in Abb.36a ist ersichtlich, daß bei Berücksichtigung der Dämpfung ähnlich wie im ungedämpften Fall ein Dispersionszweig für große k -Werte existiert. Er entspricht in Abb.36a dem Tal, das sich zu großen Winkeln erstreckt. Zusätzlich

Abb. 36

Dreidimensionale Darstellungen der TH-Reflexion $R(\alpha, \omega)$ von α -Quarz für die ATR-Anordnung in Abb. 17 mit $\epsilon_1 = n^2$ und $\epsilon_2 = 1$.
 $n = 1.91$: AgCl, $n = 4$: Ge.



sind jedoch Dispersionskurven zu erkennen, die bei $k = 0$ beginnen, und solche, die Umkehrpunkte und rückläufige Zweige aufweisen. Der Verlauf der durchgezogenen Kurve in Abb.37 entspricht den Minima in Abb.36a bzw. in räumlichen Darstellungen in benachbarten Frequenzbereichen (z.B. Abb.36d). Im Gegensatz zum ungedämpften Fall (Abb.35) existieren Oberflächen-Phononpolaritonen auch außerhalb des Bereiches negativer Dielektrizitätsfunktionen $\epsilon_{\perp}$ und $\epsilon_{\parallel}$ (s.3.1.2.). Daß in Abb.36d tatsächlich eine Absorption der einfallenden Strahlung durch Oberflächenwellen stattfindet, zeigt Abb.36e. In einer räumlichen Darstellung der Reflexion für $d = 0$ sind keine Minima erkennbar (Abb.36e).

Ähnlich wie bei den Phononpolaritonen hat der Brechungsindex des ATR-Kristalls einen Einfluß auf die Dispersionskurven der gedämpften Oberflächen-Phononpolaritonen. Die Ursache dafür ist eine Strahlungsdämpfung der Oberflächen-Phononpolaritonen durch den ATR-Kristall /136/. Dieser Effekt wird in 5.1.5. noch genauer untersucht. Die Minima der mit $n = 4$ berechneten Reflexion (Abb.36b) entsprechen der gestrichelten Kurve in Abb.37. Den Dispersionszweig für $k \rightarrow \infty$ in Abb.36b ist er nur andeutungsweise durch ein Tal sichtbar - erhält man bei Verkleinerung des Abstandes d . In Abb.36c ist das entsprechende Tal auch für große Winkel α zu erkennen. Gleichzeitig tritt bei kleineren Abständen d eine Verschiebung der Minima zu größeren Winkeln auf (Abb.36b und Abb.36c).

Eine Auswertung der Minima in den räumlichen Darstellungen von Abb.36 bei konstanter Frequenz bzw. bei konstantem Einfallswinkel führt zu Dispersionskurven mit unterschiedlichem Verlauf. Die Dispersionszweige für $k \rightarrow \infty$

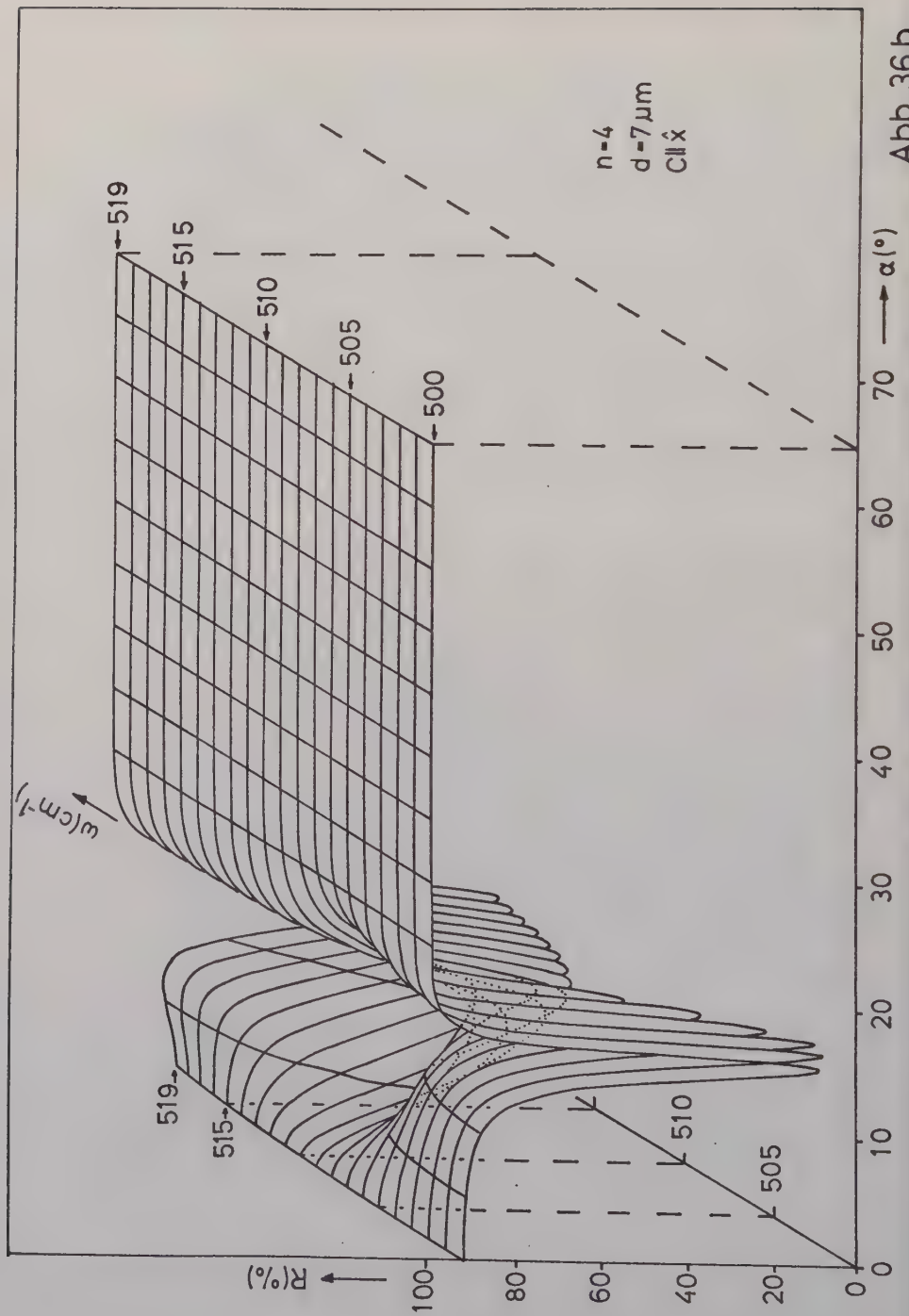
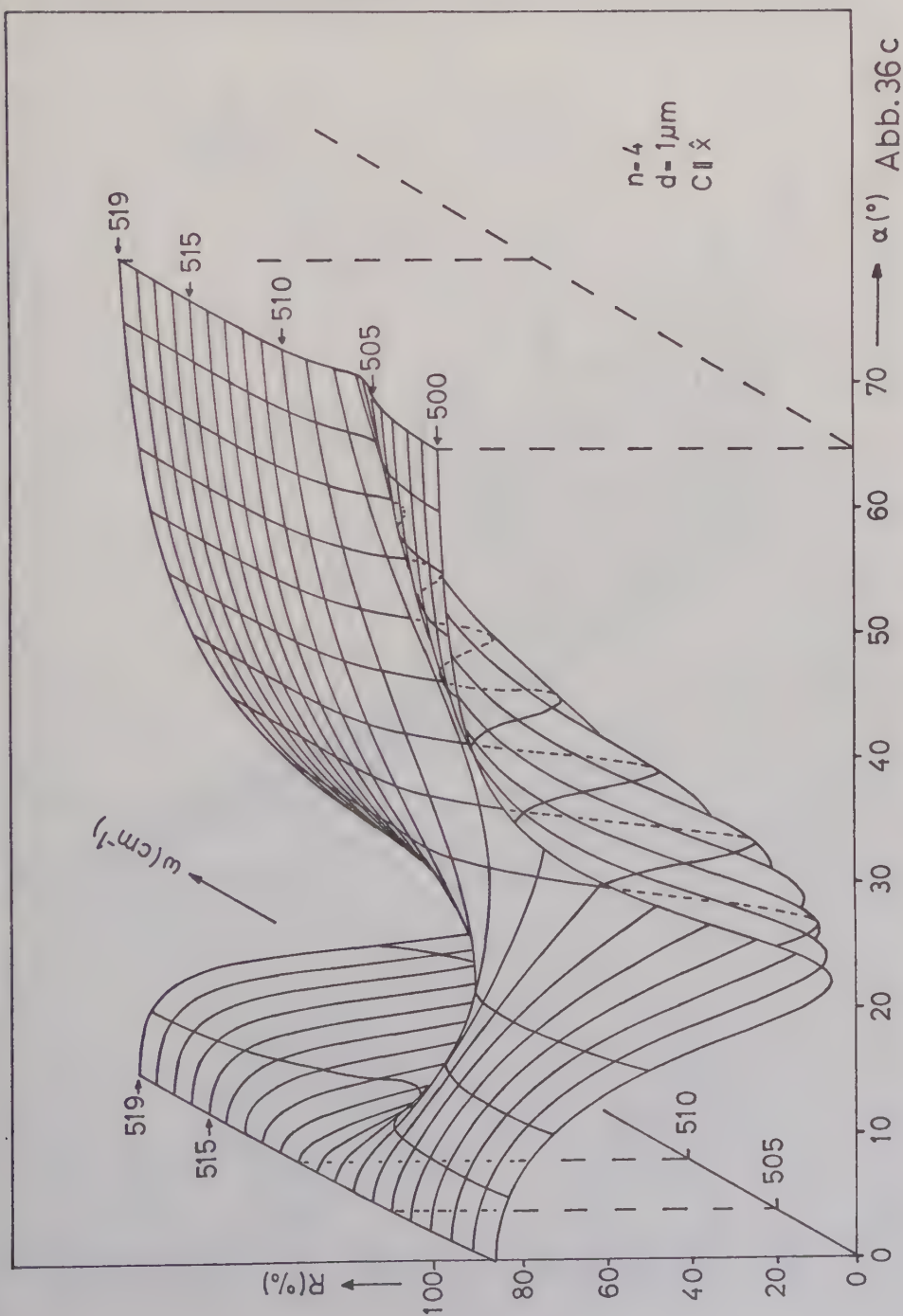


Abb. 36 b



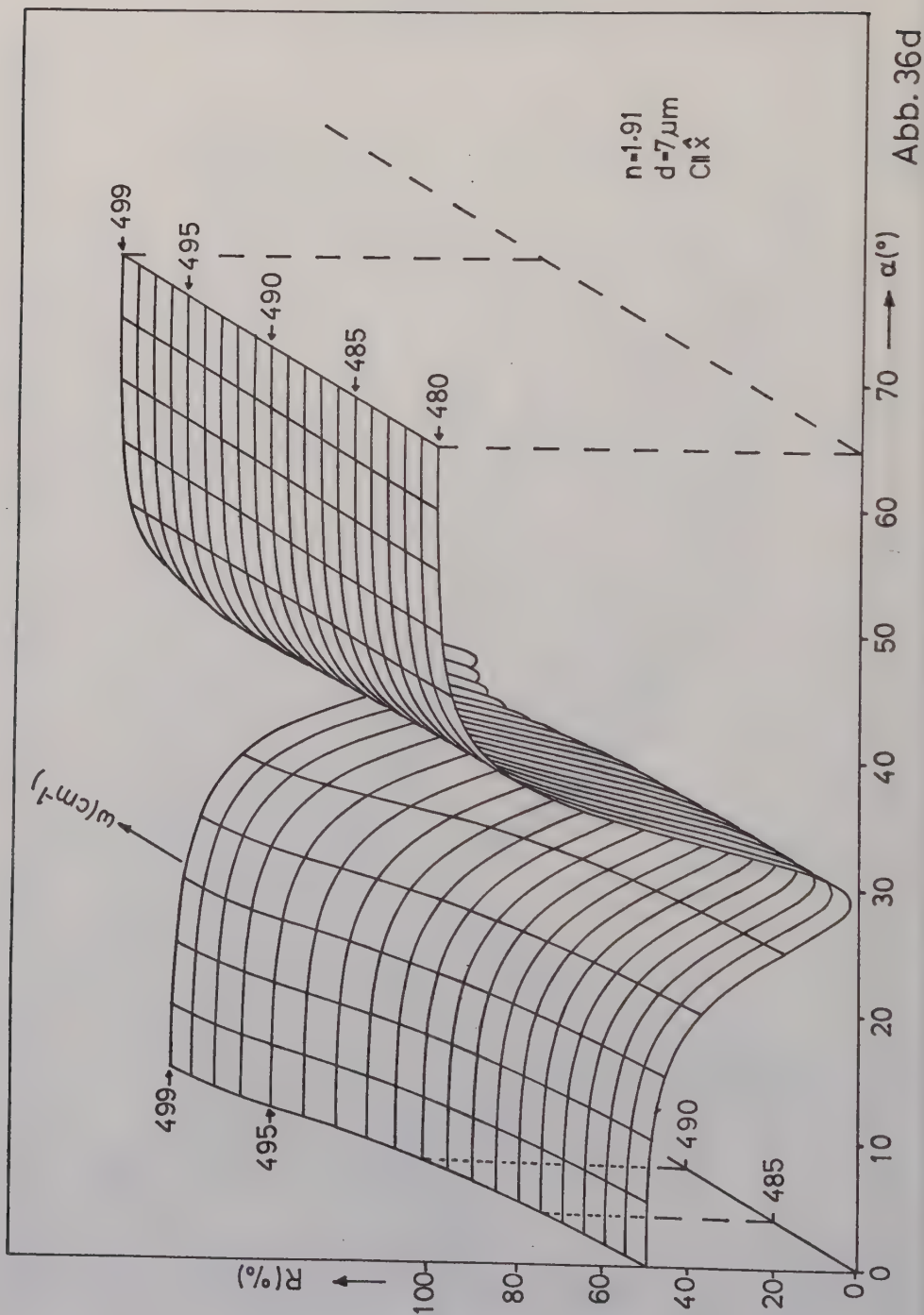


Abb. 36d

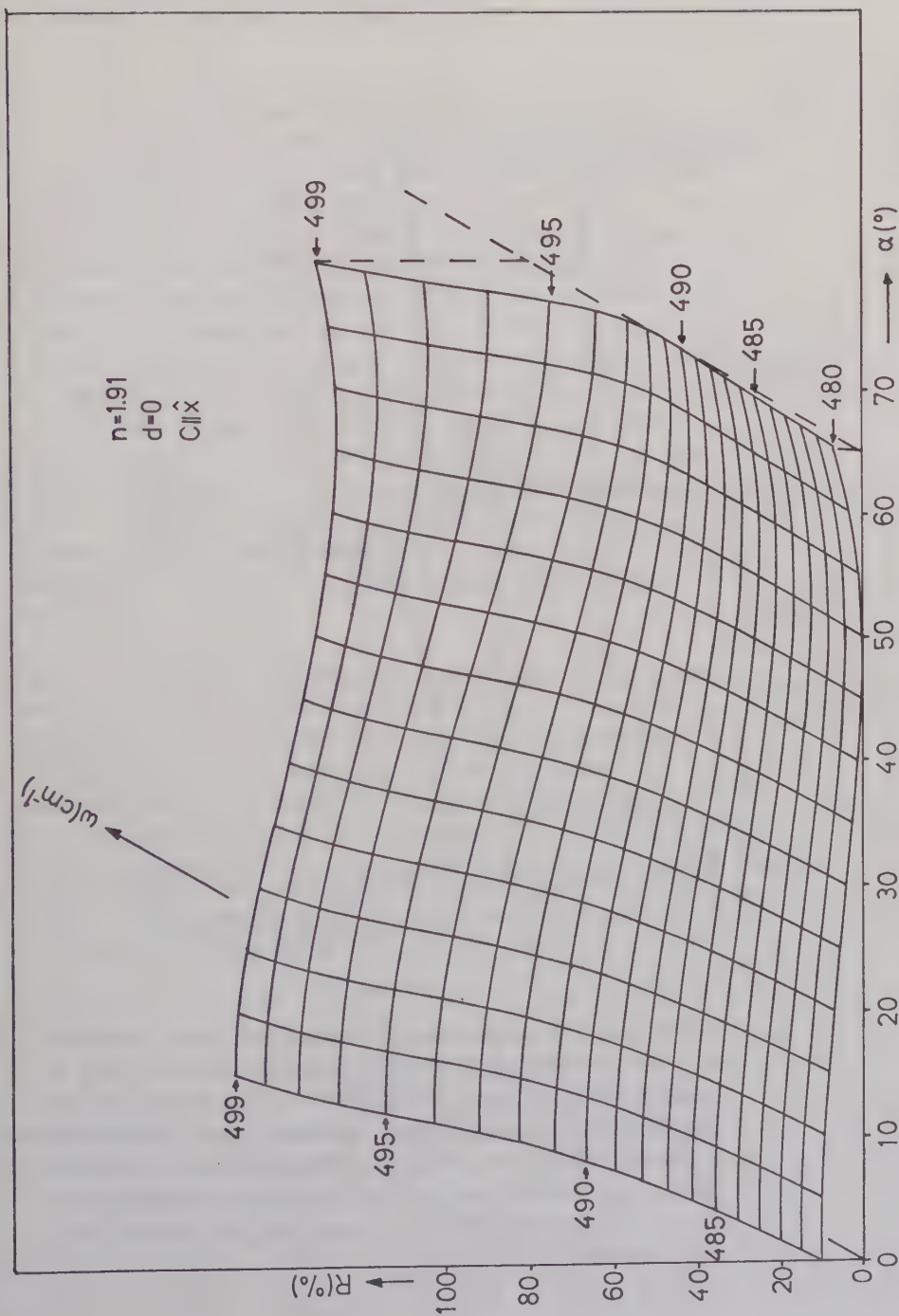


Abb. 36e

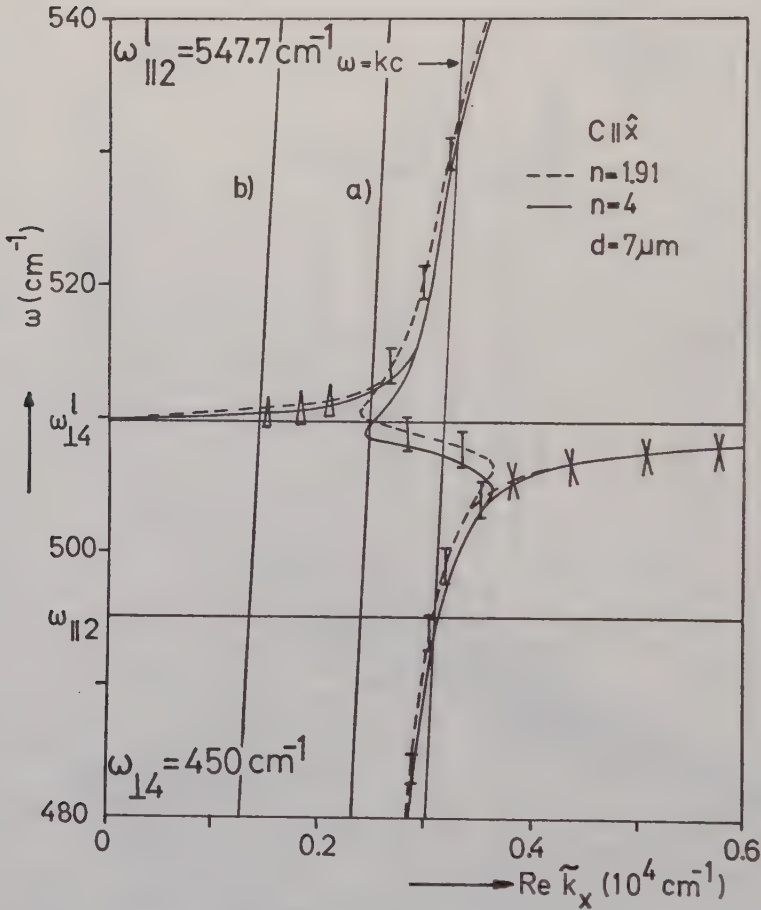


Abb. 37

Berechnete und gemessene Dispersion von reell angeregten außerordentlichen Oberflächen-Phononpolaritonen an α -Quarz mit $\epsilon_1 = n^2$ und $\epsilon_2 = 1$ (s. Abb. 17). $\hat{x}$: s. Abb. 13, I: gemessene Werte bei $\omega = \text{const}$ mit $n = 1.91$ (AgCl), X: Gemessene Werte bei $\alpha = \text{const}$ mit $n = 2.35$ (KRS-5), Δ : gemessene Werte bei $\alpha = \text{const}$ mit $n = 1$, a) möglicher Meßbereich mit $n = 1.91$ (AgCl) ($\alpha = 24^\circ$), b) möglicher Meßbereich mit $n = 1$ ($\alpha = 24^\circ$).

und $k \rightarrow 0$ in Abb.37 erhält man aus den Minima bei $\omega = \text{const}$, die Dispersionskurve mit den Umkehrpunkten aus den Minima bei $\alpha = \text{const}$. Nach 3.5.2. entsprechen diese Dispersionskurven virtuellen Zuständen mit $\text{Re } \tilde{k} \perp \text{Im } \tilde{k}$ bzw. mit $\text{Re } \tilde{k} \parallel \text{Im } \tilde{k}$. Die zugehörigen Meßwerte in Abb. 37 stammen aus Spektren, die bei fester Frequenz in Abhängigkeit vom Einfallswinkel bzw. bei festem Einfallswinkel in Abhängigkeit von der Frequenz registriert wurden. Im Rahmen dieser Arbeit konnten bei Oberflächen-Phononpolaritonen erstmals umkehrende Dispersionskurven sowie Dispersionskurven außerhalb von Reststrahlenbanden experimentell beobachtet werden. Messungen der Dispersionskurve für $k \rightarrow \infty$ innerhalb des Frequenzbereiches $\omega_{12} - \omega_{14}$ sind bereits in /14,32/ enthalten. Dispersionskurven mit Umkehrpunkten und rückläufigen Zweigen ließen sich auch bei Oberflächen-Plasmonpolaritonen nachweisen /173,174/.

Abb.38 zeigt schließlich einige bei konstanter Frequenz berechnete Spektren. Aus den Minima in Abb.38b ist das Umkehren der Dispersionskurven von Oberflächen-Phononpolaritonen deutlich erkennbar. Keine Absorption der einfallenden Strahlung durch die betrachteten Oberflächenwellen findet bei $d = 0$ statt (Abb.38a).

In Abb.39 sind Beispiele experimenteller Spektren dargestellt. Die Registrierung wurde bei konstanter Frequenz ω in Abhängigkeit vom Einfallswinkel α vorgenommen.

Abb. 38

Berechnete TH-Reflexion von α -Quarz bei $\omega = \text{const}$.
Es wird die Anordnung in Abb.17 mit $\epsilon_1 = n^2$ und $\epsilon_2 = 1$ verwendet.

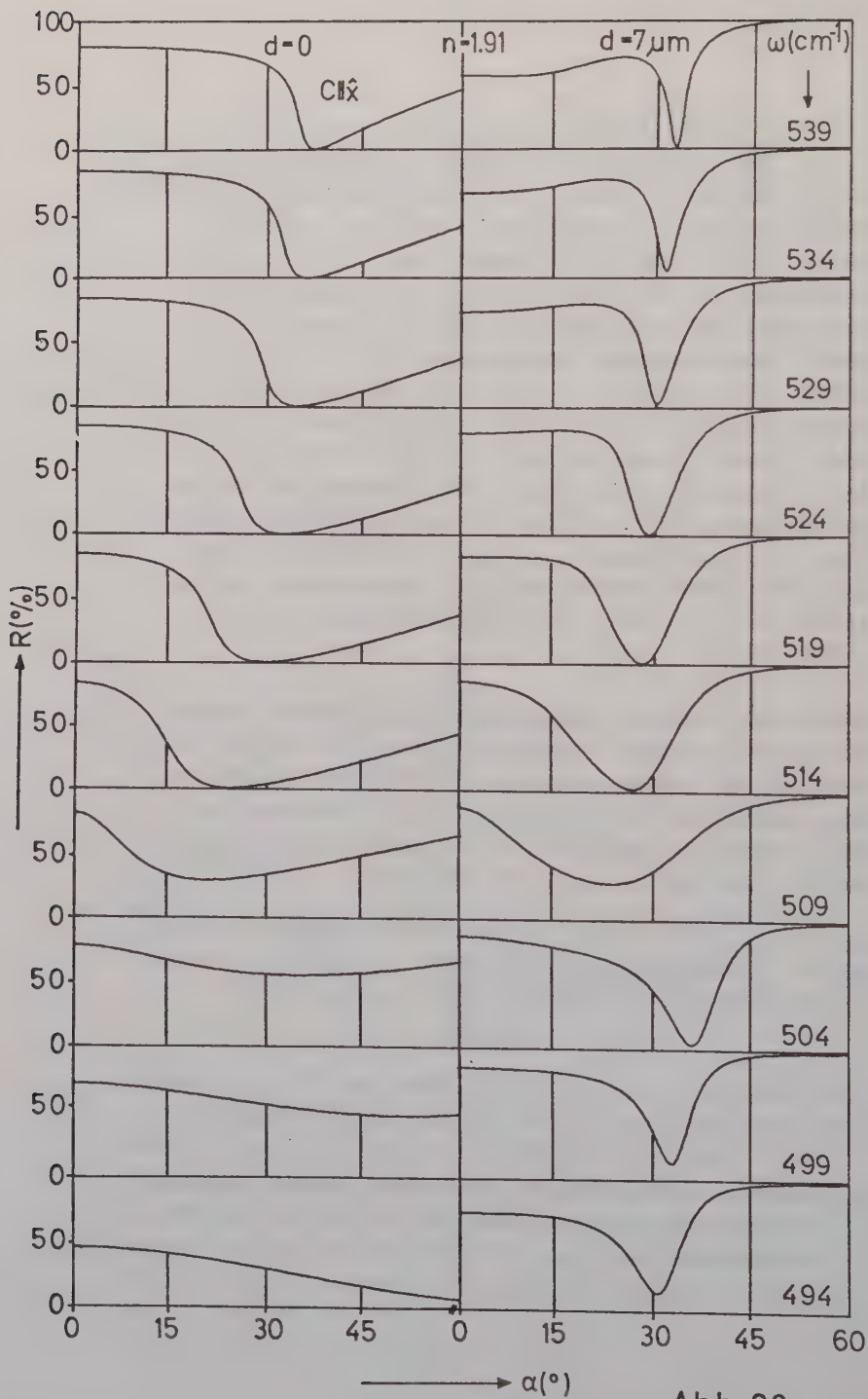


Abb.38

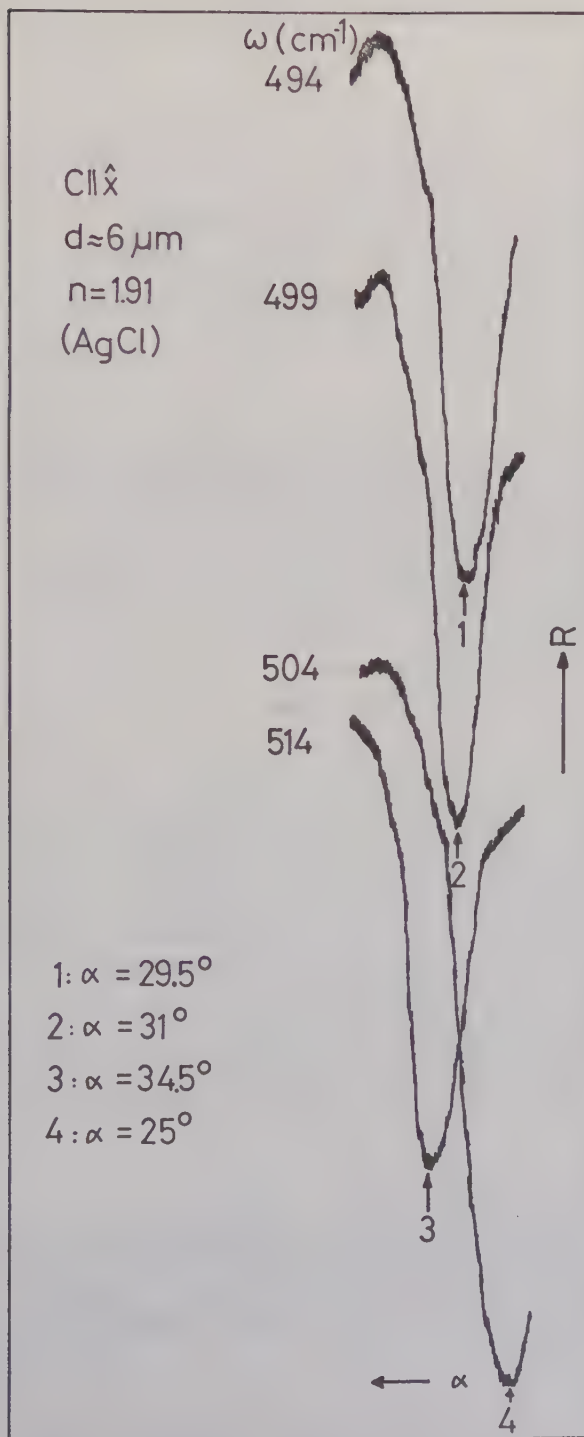


Abb.39

Abb. 39

Gemessene Spektren bei konstanter Frequenz ω in Abhängigkeit vom Einfallswinkel α : Verwendet wurde die experimentelle Anordnung nach Abb.17 mit $\epsilon_1 = n^2$ und $\epsilon_2 = 1$.

Für die Diskussion Photonen-induzierter gedämpfter Oberflächen-Phononpolaritonen wird die Orientierung $C \parallel \hat{z}$ in Abb.13 verwendet. Photonen-induzierte Moden existieren bei α -Quarz z.B. innerhalb der Reststrahlenbande $\omega_{16} - \omega_{16}^L$ ($\omega_{16} = 797 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{16}^L = 809.7 \text{ cm}^{-1}$)/14,34/. Die entsprechende Dispersionskurve ohne Dämpfung ist in Abb.40 dargestellt.

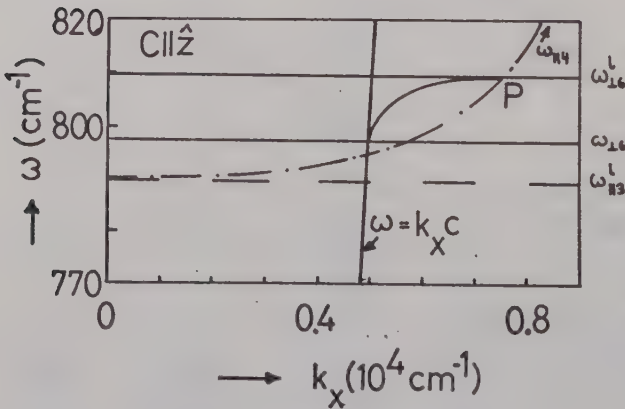


Abb. 40

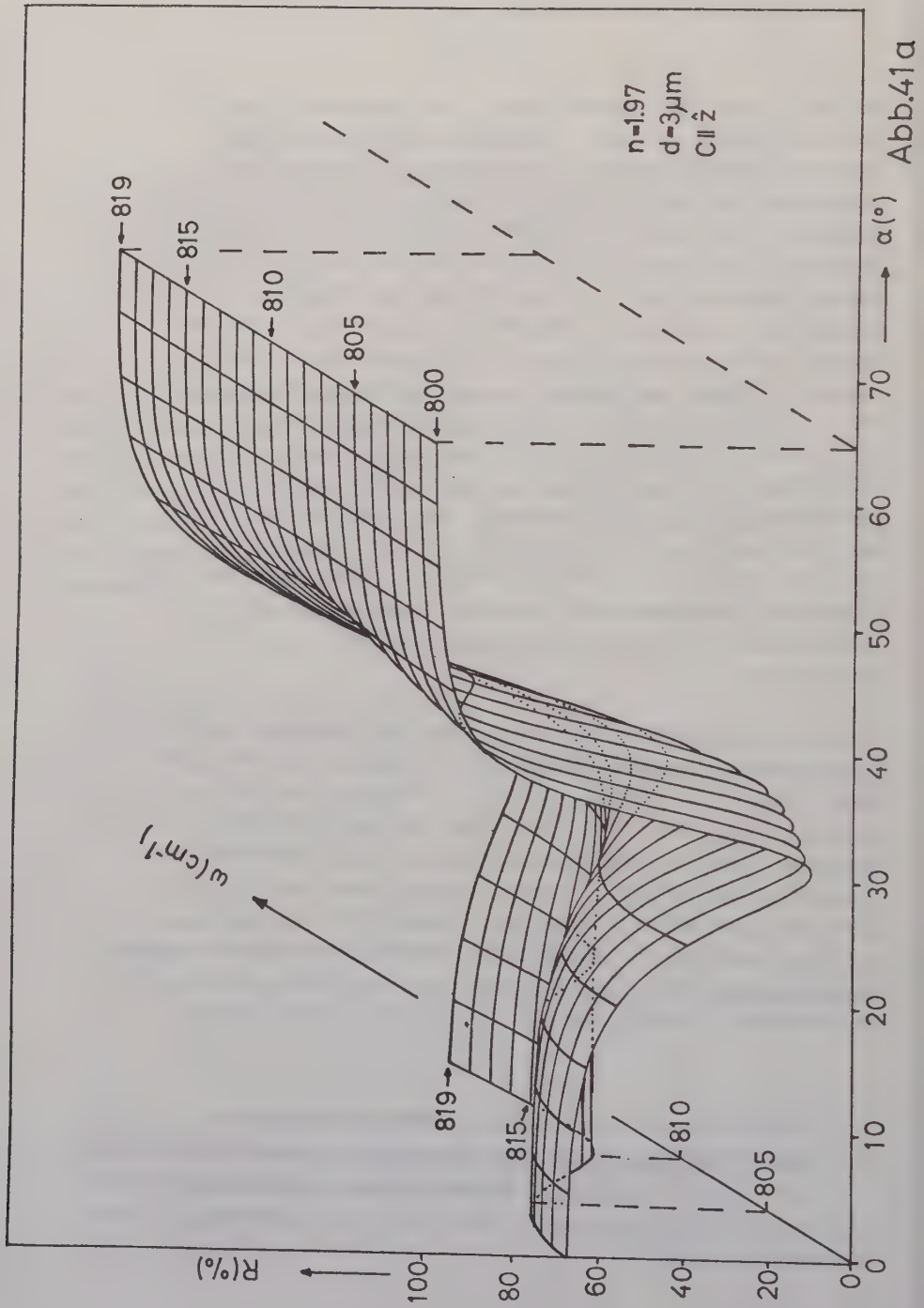
Berechnete Dispersionskurve für Photonen-induzierte Oberflächen-Phononpolaritonen ohne Dämpfung an Quarz nach Gl.(90) (aus /14/). Der Stop-Punkt P liegt bei $k_x = 74.90 \text{ cm}^{-1}$.

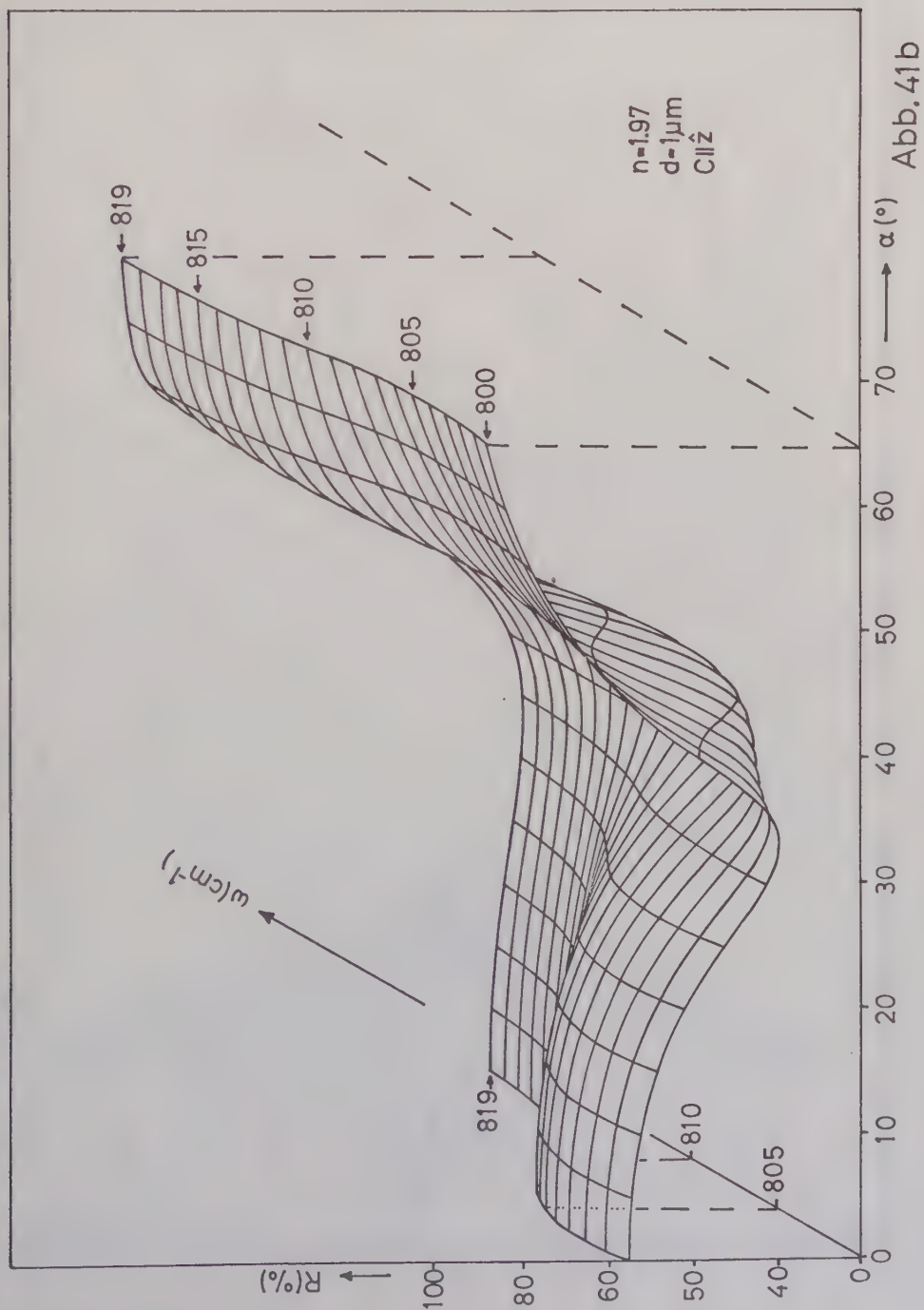
Aus den räumlichen Darstellungen der Reflexion - Abb.41 zeigt Ausschnitte davon - kann die Dispersion der gedämpften Oberflächen-Phononpolaritonen bestimmt werden. Man erhält wie bei den reell angeregten Oberflächen-Phononpolaritonen einen umkehrenden Zweig und einen Zweig, der bei $k = 0$ beginnt. In Abb.41a und Abb.41b ist zu erkennen, daß auch bei Berücksichtigung der Dämpfung rechts vom Stop-Punkt P (Abb.40) keine Absorption durch Oberflächenwellen stattfindet. Bei verschiedenen Abständen d enden die Minima jeweils bei einem bestimmten Einfallswinkel. Dieser Winkel beträgt bei $\omega = 809.7 \text{ cm}^{-1}$ für einen AgCl-Halbzyylinder 48° und entspricht dem k -Wert des Stop-Punkts. In Abb.41c und Abb.41d ist die Reflexion einer ATR-Anordnung mit einem Ge-Kristall ($n = 4$) dargestellt. Der Stop-Punkt liegt hier bei 809.7 cm^{-1} und $\alpha = 21^\circ$. Abb.41d zeigt die Absorption der einfallenden Strahlung durch die Oberflächenwellen im Frequenzbereich außerhalb der Reststrahlenbande $\omega_{16} - \omega_{16}^l$ ($\text{Re } \tilde{\epsilon}_1 > 0$).

Die Dispersionskurven aus den Minima der Reflexion im betrachteten Frequenzbereich sind in Abb.42 für $n = 1.97$ (AgCl) und $n = 4$ (Ge) dargestellt. Unterschiedliche Dispersionskurven erhält man vor allem im Bereich kleiner k -Werte. Da der exponentielle Abfall der Oberflächenwellen - nach 3.1. hängt dieser Abfall vom Wellenvektor $\vec{k}$ ab - hier geringer als bei größeren k -Werten ist, breitet sich die Oberflächenwelle teilweise im ATR-Kristall aus. Am Dispersionszweig für große k -Werte läßt sich kein Einfluß des Brechungsindex n feststellen. In Abb.42 ist zusätzlich die

Abb. 41

Dreidimensionale Darstellung der TH-Reflexion von α -Quarz bei Verwendung der ATR-Anordnung in Abb.17 ($\epsilon_1 = n^2$, $\epsilon_2 = 1$). $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$: s. Abb.13. Der Stop-Punkt P liegt in Abb.41a,b bei $\omega = 509.7$ und $\alpha = 48^\circ$, in Abb. 41c bei $\alpha = 21^\circ$.





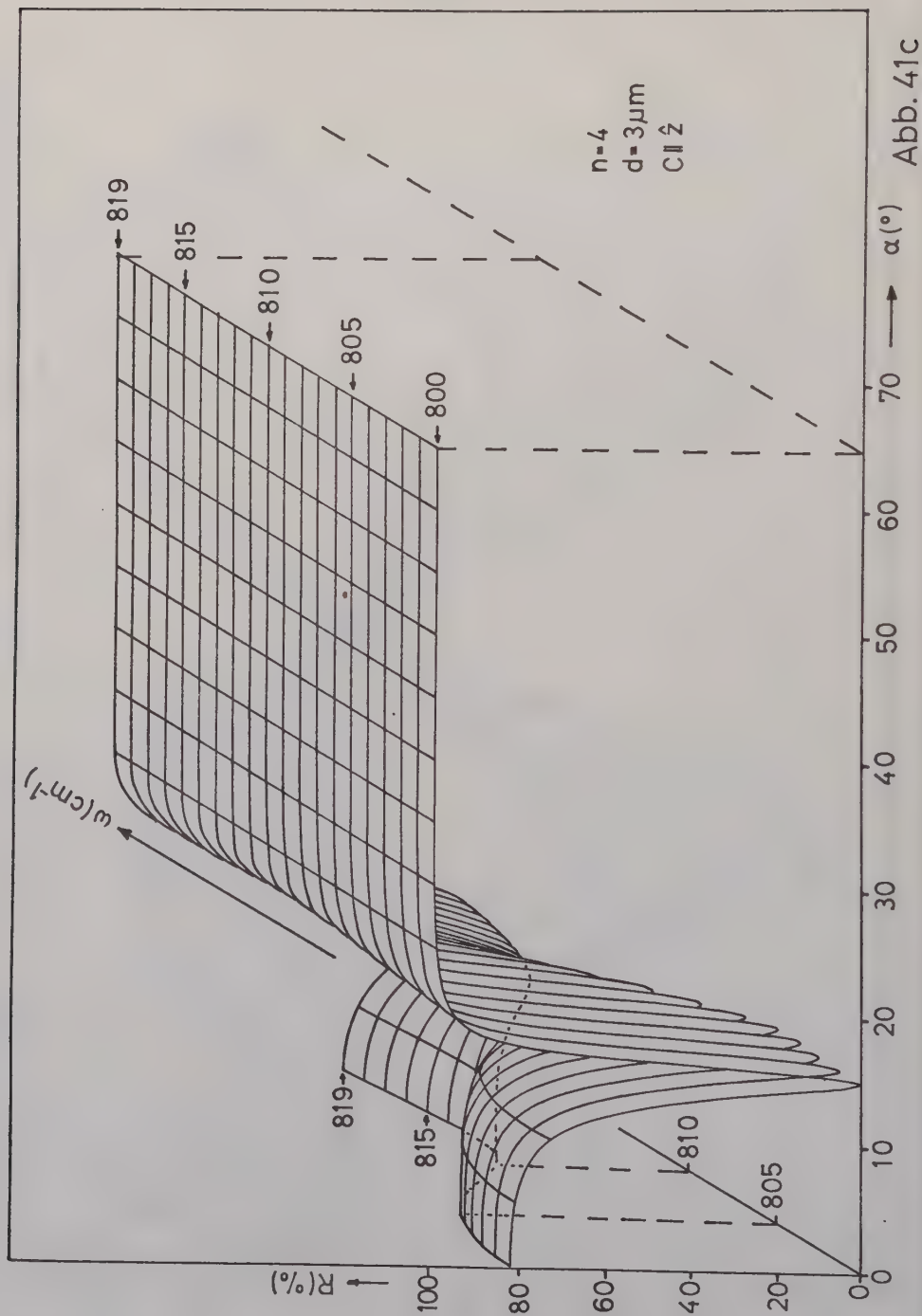
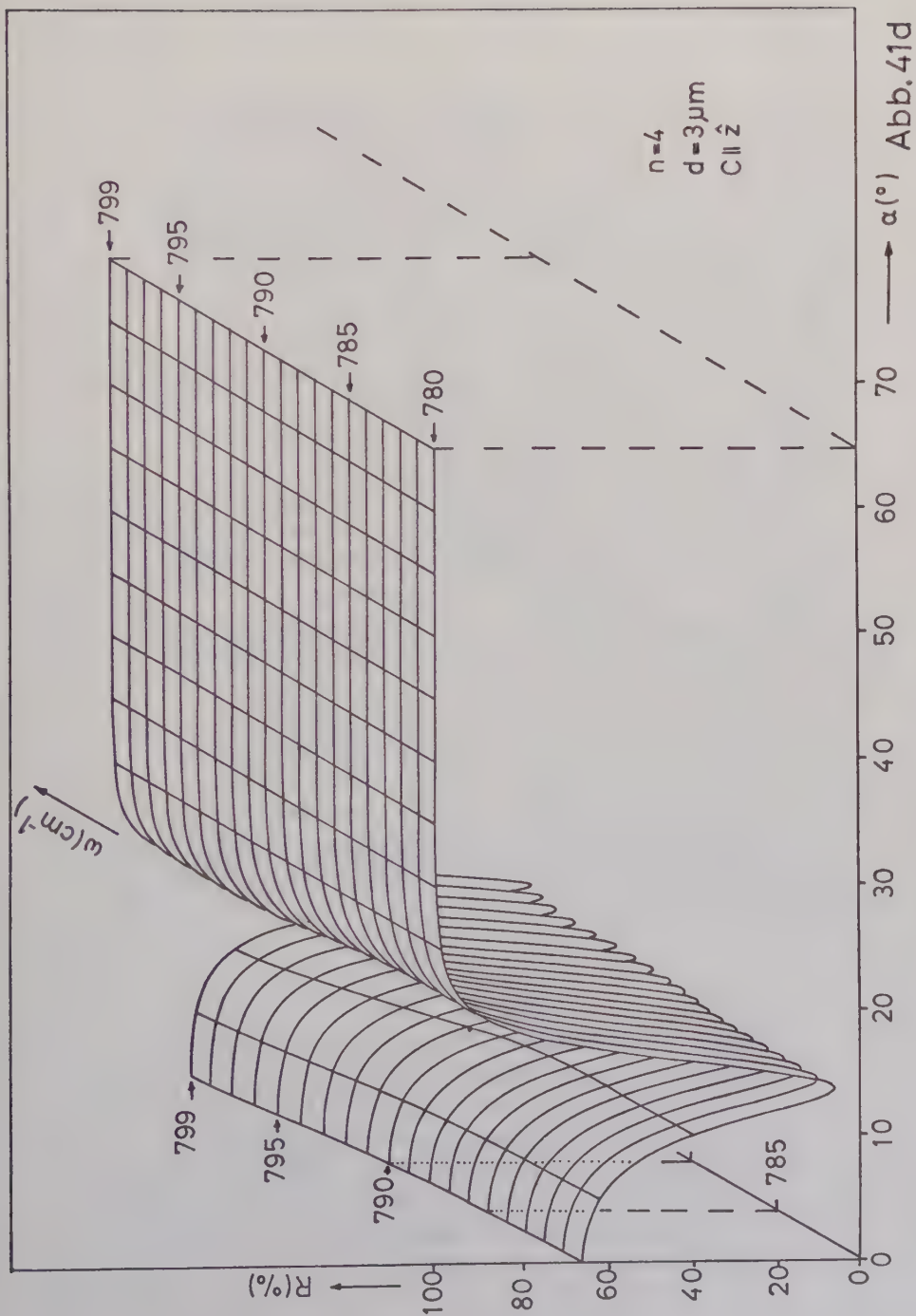


Abb. 41c



mit Gl.(122) (s.3.5.1.) berechnete Dispersionskurve eingezeichnet ($n \approx 1.97$). Die Berechnung wurde für reelle Frequenzen ω bzw. für reelle Einfallswinkel α durchgeführt. Nach 3.5.2. erhält man damit virtuelle Moden mit verschiedener Orientierung des Real- und Imaginärteils von $\tilde{k}$ (ω reell: $\text{Re } \tilde{k} \perp \text{Im } \tilde{k}$ bzw. α reell: $\text{Re } \tilde{k} \parallel \text{Im } \tilde{k}$). Jene Dispersionskurven in Abb.42, die bei $k = 0$ beginnen bzw. am Stop-Punkt P enden, entsprechen virtuellen Moden mit $\text{Re } \tilde{k} \parallel \text{Im } \tilde{k}$. Die Dispersionskurve mit Umkehrpunkten ist virtuellen Zuständen mit $\text{Re } \tilde{k} \perp \text{Im } \tilde{k}$ zuzuordnen. Man erhält prinzipiell denselben Verlauf wie bei der Auswertung der Minima der Reflexion. Da aber in Gl.(122) lediglich der Einfluß der ATR-Anordnung und keine Einwirkung einer einfallenden Welle berücksichtigt wird, ist der quantitative Verlauf der Dispersionskurven für $n = 1.97$ verschieden. Das äußere Feld im ATR-Experiment bewirkt demnach eine Verschiebung der Resonanzstellen. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen stimmen mit den entsprechenden berechneten Dispersionskurven gut überein. Virtuelle Moden mit $\text{Re } \tilde{k} \parallel \text{Im } \tilde{k}$ bzw. $\text{Re } \tilde{k} \perp \text{Im } \tilde{k}$ erhält man im Experiment bei einer Registrierung der Spektren mit konstantem Einfallswinkel α bzw. mit konstanter Frequenz ω . Der Photonen-induzierte Dispersionszweig innerhalb der Reststrahlenbande $\omega_{16} - \omega_{16}^l$ mit $\text{Re } \tilde{k} \parallel \text{Im } \tilde{k}$ wurde bereits in /14,32/ gemessen.

Abb. 42

Berechnete und gemessene Dispersion von Oberflächen-Phononpolaritonen an α -Quarz —: Dispersionskurve aus Gl.(122) mit $n = 1.97$, ---- und -.-.-: Dispersionskurven aus den Minima der Reflexion, —•—: Dispersionskurven der ungedämpften außerordentlichen Phononpolaritonen $\omega_{\parallel}^l \rightarrow \omega_{\parallel 4}$. Zur Berechnung der Reflexion wird die ATR-Anordnung in Abb.17 mit $n^2 = \epsilon_1, \epsilon_2 = 1$ verwendet. Δ, I, X, a, b : s. Abb.37.

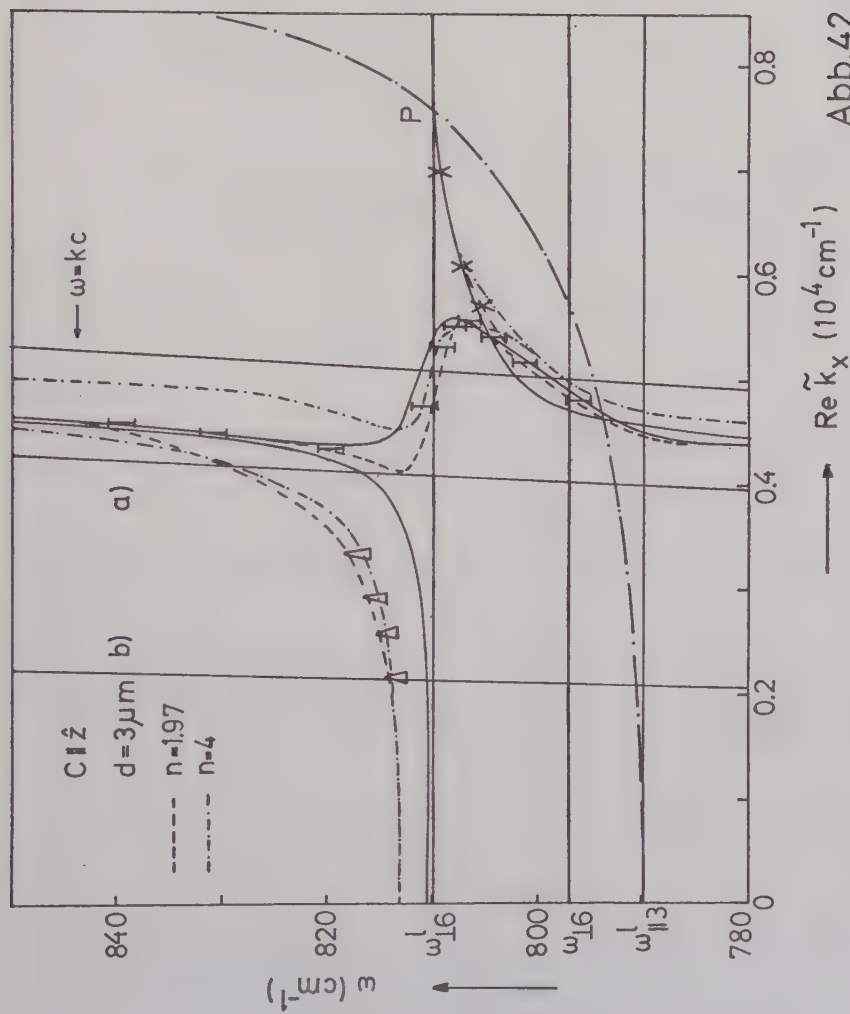


Abb. 42

In Abb.43 sind einige Beispiele berechneter Spektren mit konstanter Frequenz für $d = 0$ und $d = 3 \mu\text{m}$ aufgezeigt. Bei endlichem Abstand d ist die Absorption durch Oberflächen-Phononpolaritonen erkennbar. Die Minima entsprechen der Dispersionskurve mit Umkehrpunkten in Abb. 42 ($n = 1.97$). Eine Absorption der einfallenden Strahlung durch die betrachteten Oberflächenwellen tritt nicht mehr auf, wenn in der ATR-Anordnung (s.Abb.17) der Abstand $d = 0$ verwendet wird. Bei $d = 0$ entsprechen die Minima Oberflächenwellen, die sich außerhalb des Kristalls in einem Medium mit $\epsilon_M = 1.97$ ausbreiten (s. Abb.13).

Abb. 43

Berechnete TH-Reflexion von α -Quarz bei $\omega = \text{const.}$
Es wird die Anordnung in Abb.17 mit $\epsilon_1 = n^2$ und $\epsilon_2 = 1$ verwendet.

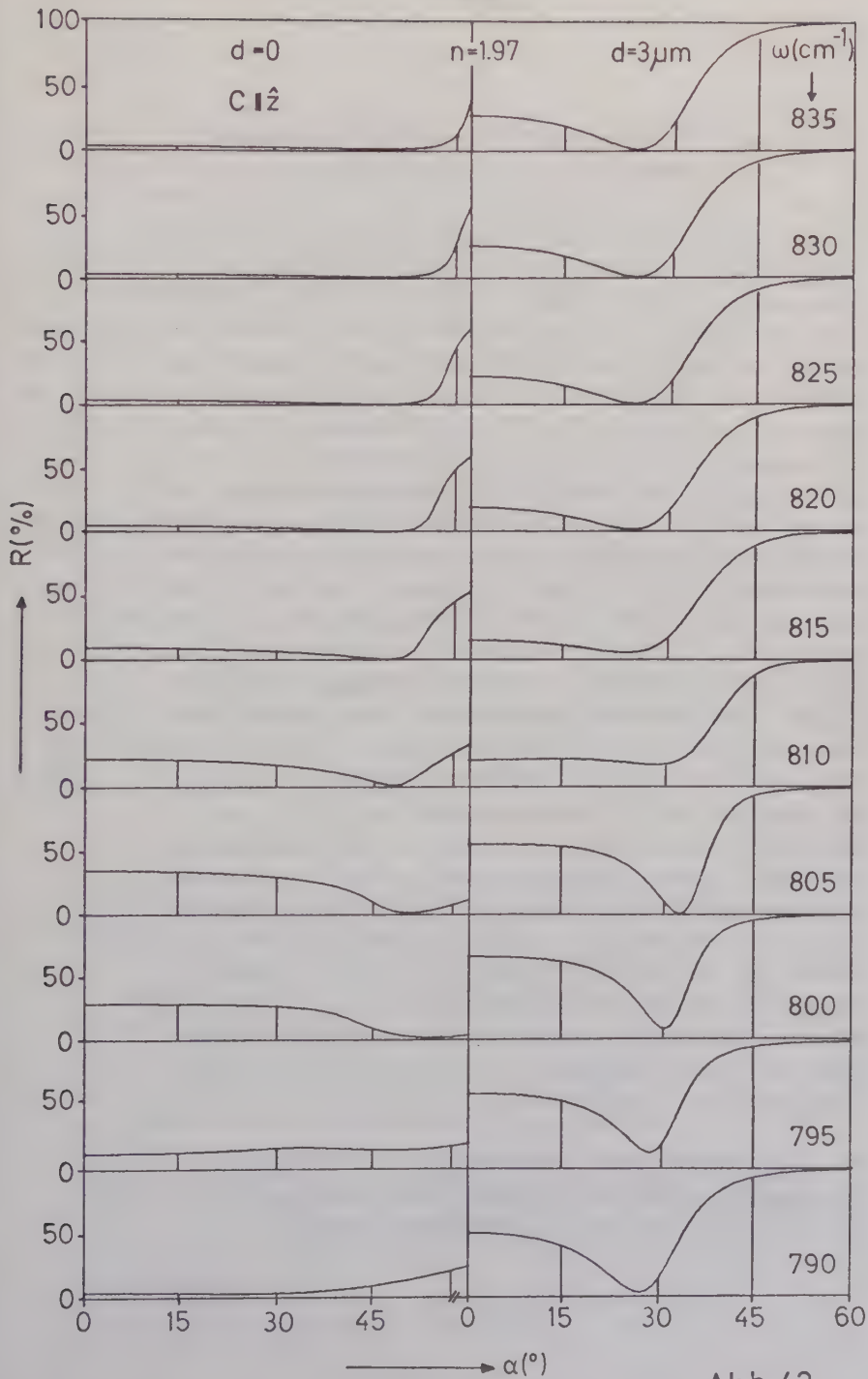


Abb.43

5.1.5. Oberflächen-Phononpolaritonen mit gemischter Polarisation und Pseudo-Oberflächenwellen

In der Anordnung nach Abb.13 erhält man gemischt polarisierte Oberflächen-Phononpolaritonen und Pseudo-Oberflächenwellen, wenn $0 < \theta < 90^\circ$, sowie $k_x = 0$ gilt. Für einen 45° -Schnitt von α -Quarz sind die Dispersionskurven der Oberflächen-Phononpolaritonen in Abb.44 dargestellt. Die durchgezogenen Kurven in Abb.44 wurden ohne Dämpfung berechnet (Gl.(84)). Als Eingabedaten dienten die Phononenfrequenzen in /74/. Diese Dispersionskurven weichen nur geringfügig von denen virtueller Moden mit $\text{Re } \tilde{k}_y \parallel \text{Im } \tilde{k}_y$ ab. In einigen Frequenz- und Wellenvektorbereichen ist diese Abweichung quantitativ aufgezeigt. Die gestrichelten Dispersionskurven in Abb. 44a, Abb.44c, Abb.44f und Abb.44g entsprechen virtuellen Moden mit $\text{Re } \tilde{k}_y \parallel \text{Im } \tilde{k}_y$. Pseudo-Oberflächenwellen mit der erwähnten Orientierung des Real- und Imaginärteils von $\tilde{k}_y$ sind punktiert gezeichnet. Im folgenden werden nur Oberflächenwellen dieses Typs behandelt. Ihre Dispersion läßt sich aus den Minima der mit Gl.(107) berechneten TH-Reflexion für $\alpha = \text{const}$ bestimmen (s.3.5.2.). Der Berechnung liegt die ATR-Anordnung nach Abb.16 zugrunde, wobei für d und n_c geeignete Werte in den verschiedenen Frequenz- und Wellenvektorbereichen zu wählen sind. Die entsprechenden Messungen wurden bei konstantem Einfallswinkel mit variierter Frequenz durchgeführt. Dispersionskurven von virtuellen Moden, die sich von den ungedämpften lediglich innerhalb der Meßgenauigkeit unterscheiden, sind - abgesehen von den erwähnten Beispielen - in Abb.44 nicht dargestellt.

Die charakteristischen Eigenschaften von Oberflächen-Phononpolaritonen an allgemeinen Schnitten einachsiger Kristalle (s.3.4.) sind am behandelten Beispiel zu

erkennen. Innerhalb der Reststrahlenbanden von ordentlichen Phononen ($\epsilon_L < 0$) treten sowohl reell angeregte als auch photonen-induzierte Dispersionszweige auf. Zusätzlich erhält man in diesen Frequenzbereichen Pseudo-Oberflächenwellen (s. Abb. 19 in 3.4.). Der Verlauf der für α -Quarz berechneten Dispersionskurven konnte bis auf wenige Ausnahmen experimentell bestätigt werden. Ein Nachweis einzelner Dispersionszweige in Abb. 44b, Abb. 44c, Abb. 44f, Abb. 44h und Abb. 44i war aus experimentellen Gründen nicht möglich. Im Frequenzbereich 100 cm^{-1} bis 270 cm^{-1} (Abb. 44h,i) sind auf Grund der zu geringen Transparenz der zur Verfügung stehenden Halbzylinder keine Messungen durchführbar. Die Dispersionskurven der reell angeregten Oberflächen-Phononpolaritonen in Abb. 44b,f liegen außerhalb des möglichen Meßbereichs der verwendeten ATR-Anordnung. In Abb. 44d konnten Pseudo-Oberflächenwellen bzw. Oberflächen-Phononpolaritonen rechts von der Kurve C auf Grund der zu geringen Absorption nicht beobachtet werden. Auf die Darstellung der Dispersionskurven von Pseudo-Oberflächenwellen, die im Experiment nicht nachweisbar sind, wurde in Abb. 44 verzichtet.

Abb. 44

Gemessene und berechnete Dispersion von Oberflächen-Phononpolaritonen für die Anordnung in Abb. 13 mit $\lambda = 45^\circ$. A bezeichnet die Lichtgerade im Vakuum ($k_y = \omega/c$). Links der Geraden B liegt der mögliche Meßbereich mit einem KRS-5 Halbzylinder. I: Meßpunkte aus Spektren mit $\alpha = \text{const}$; durchgezogene Dispersionskurven: berechnete Dispersion aus Gl. (84) (ohne Dämpfung); ---: berechnete Dispersion aus den Minima der Reflexion Gl. (107) (mit Dämpfung);: berechnete Dispersion von Pseudo-Oberflächenwellen aus Gl. (107) (mit Dämpfung); -·- (C): $(\omega^2/c^2) \epsilon_{\parallel} - k_y^2 = 0$; — (Z): $\epsilon_z = 0$ (s. 3.2.1.), ω_{si} : Frequenzen der Oberflächenphononen.
 34° , 42° , 48° in Abb. 44c: s. Abb. 45.

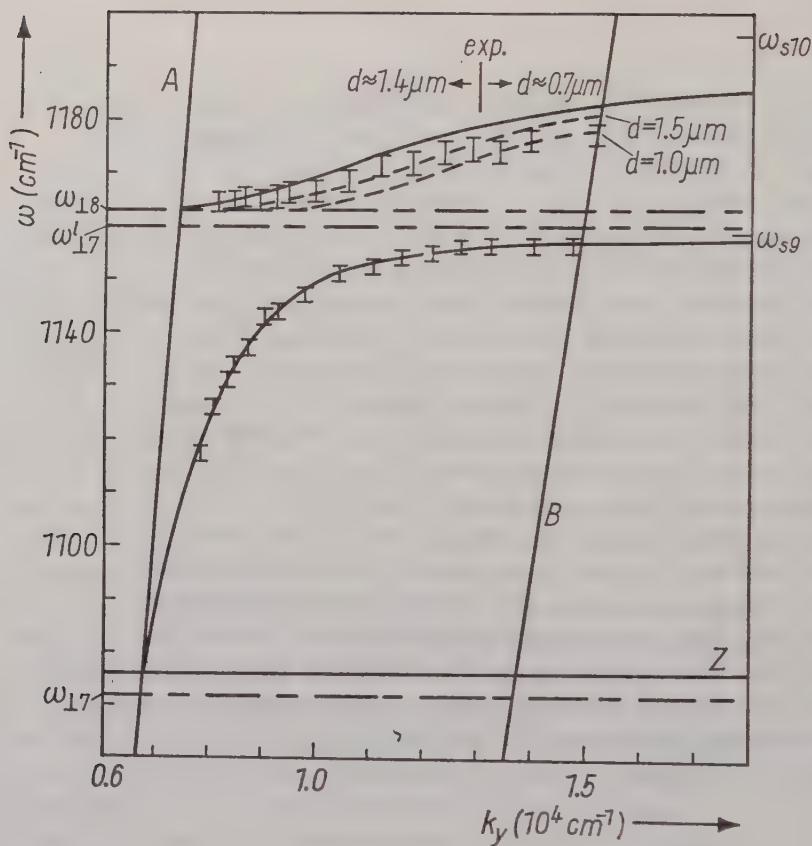


Abb.44a

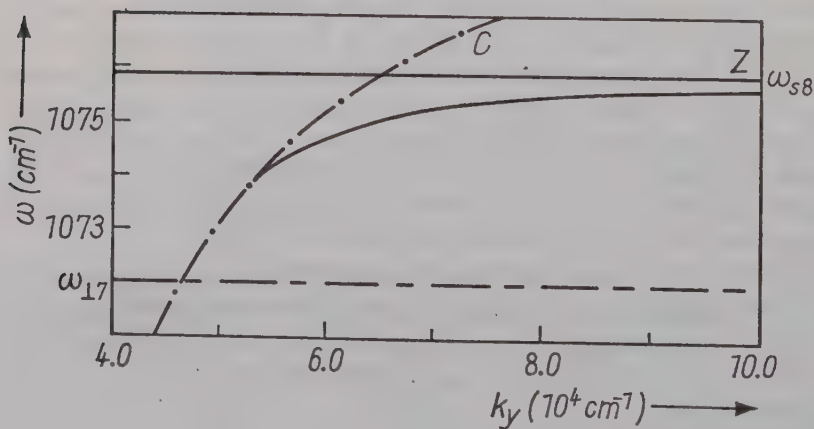


Abb.44b

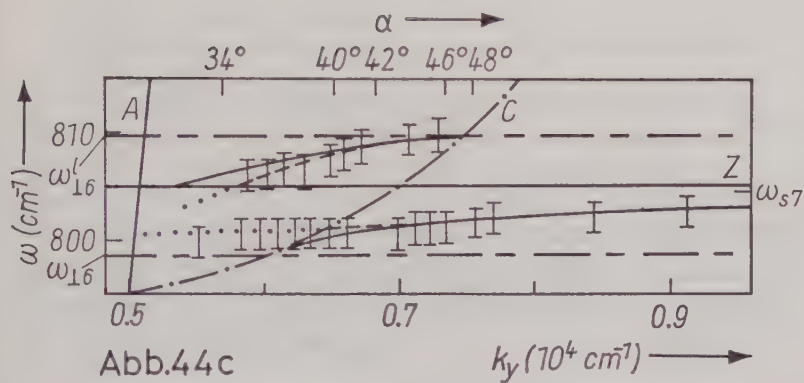


Abb.44c

$k_y (10^4 \text{ cm}^{-1}) \longrightarrow$

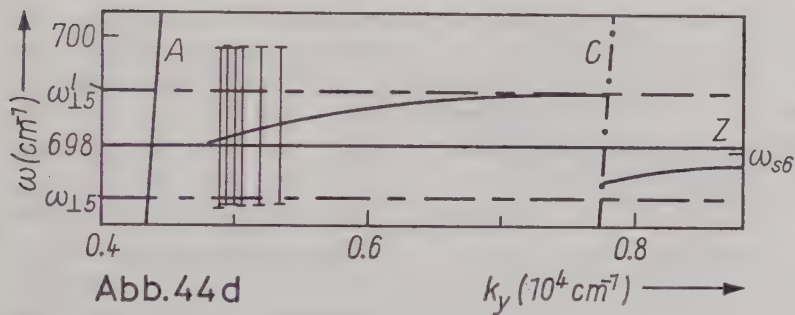


Abb.44d

$k_y (10^4 \text{ cm}^{-1}) \longrightarrow$

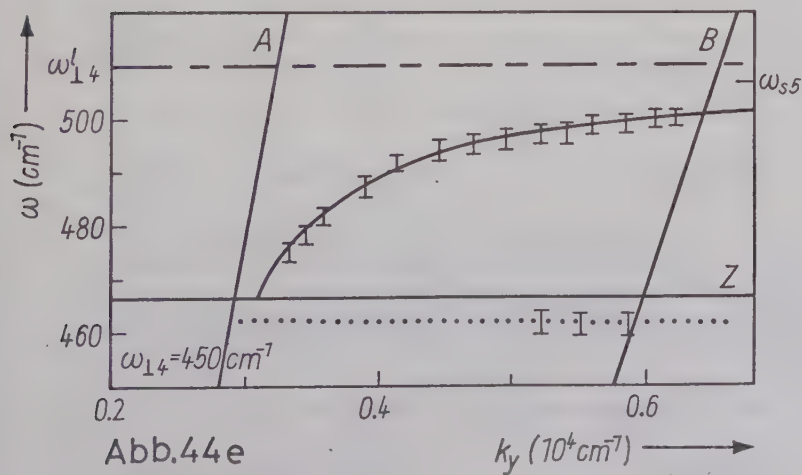
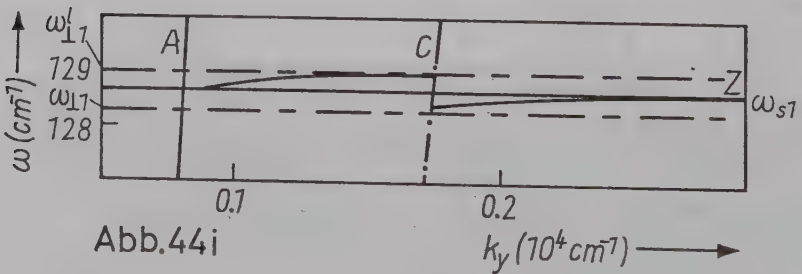
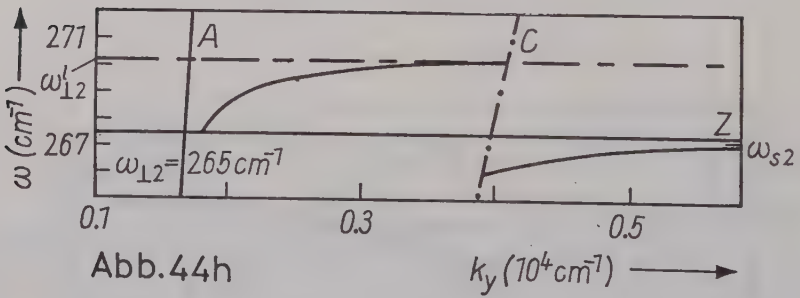
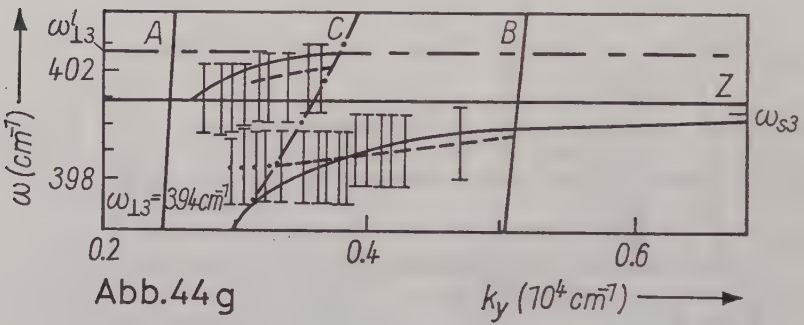
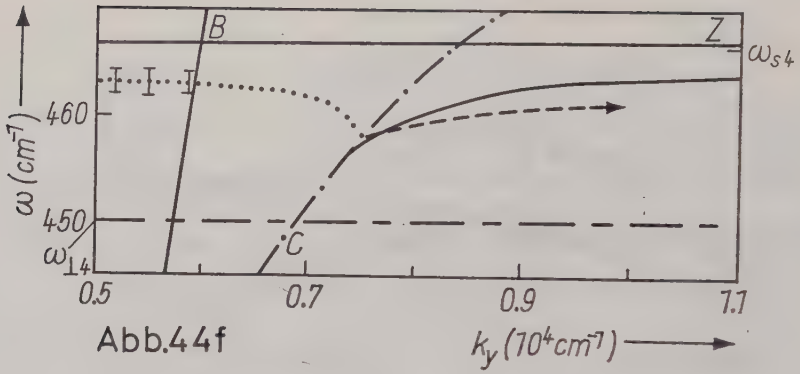


Abb.44e

$k_y (10^4 \text{ cm}^{-1}) \longrightarrow$



Da die behandelten Oberflächenwellen gemischte Polarisation (TE und TH) besitzen, erhält man im ATR-Experiment bei Einstrahlung mit TH-polarisierten Wellen einen elliptisch polarisierten reflektierten Strahl. Ein Vergleich mit der berechneten Reflexion zeigt, daß der TE-Anteil der reflektierten Welle in den untersuchten Beispielen nicht über 4 % liegt. Es wurde deshalb kein Polarisator im reflektierten Strahl verwendet.

In Abb.44a ist der Einfluß der Strahlungsdämpfung durch den ATR-Kristall am obersten Dispersionszweig quantitativ dargestellt. Bei Verwendung von kleinen Abständen d ($1.5 \mu\text{m}$ bzw. $1.0 \mu\text{m}$) erhält man eine Verschiebung der Dispersionskurven zu kleineren Frequenzen /24,136/. Diese Frequenzverschiebung wurde z.B. auch in /14,32/ bei Messungen TH-polarisierter Oberflächen-Phononpolaritonen an α -Quarz beobachtet. Wird diese Strahlungsdämpfung in theoretischen Dispersionskurven berücksichtigt (Abb.44a), so ist die Übereinstimmung mit dem Meßwert innerhalb der Meßgenauigkeit sehr gut. Die Verwendung solch kleiner Abstände d in diesem Frequenzbereich wird notwendig, da die Abklingkonstante der quergedämpften Welle an der Oberfläche des ATR-Kristalls proportional zur Frequenz und zum Wellenvektor ist (s.3.3. und /34/).

Abb. 45

Spektren von Oberflächen-Phononpolaritonen in Abb.44c. a: reell angeregte Oberflächen-Phononpolaritonen; b: photonen-induzierte Oberflächen-Phononpolaritonen; c: Pseudo-Oberflächenwellen, Z: s. Fig. 44.

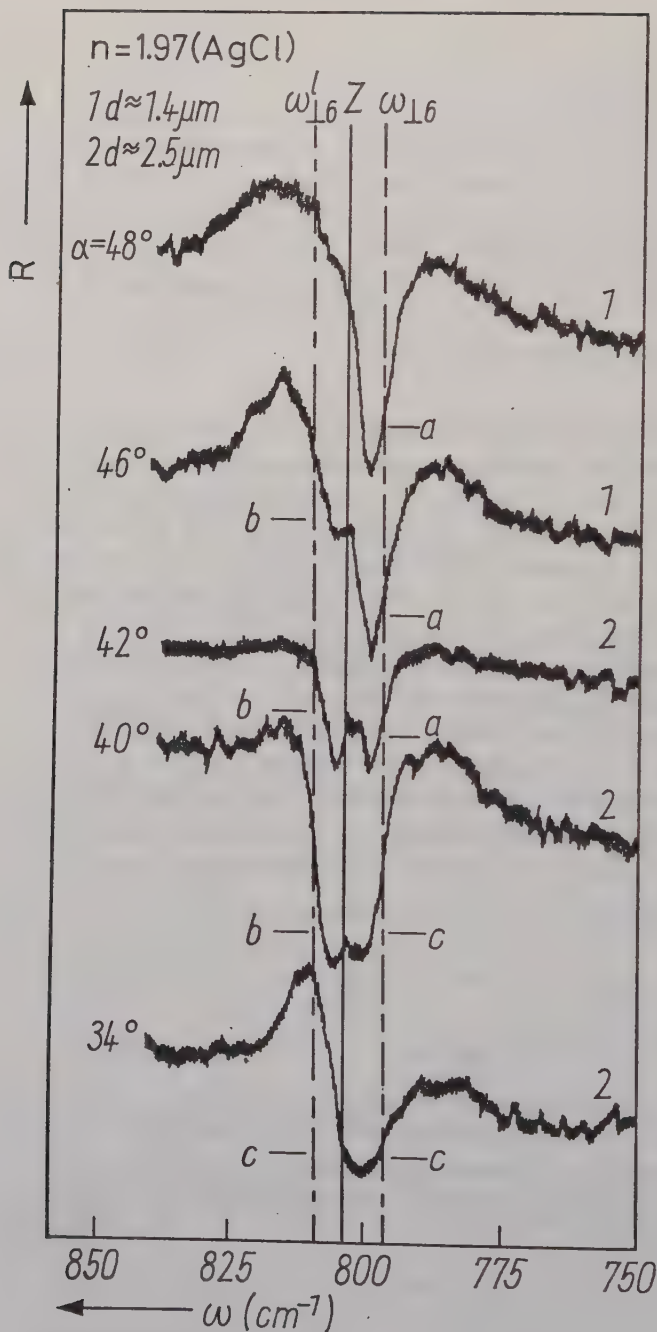


Abb.45

Die gemessenen und berechneten Frequenzen der Oberflächenphononen ω_{si} sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Abb.45 zeigt einige Spektren von Oberflächen-Phononpolaritonen in Abb.44c. Die Minima in Abb.45 entsprechen je nach der Größe des Einfallswinkels reell angeregten-, photonen-induzierten- bzw. Pseudo-Oberflächen-Phononpolaritonen. Die zugehörigen Einfallswinkel bei den Spektren in Abb.45 sind in Abb.44c

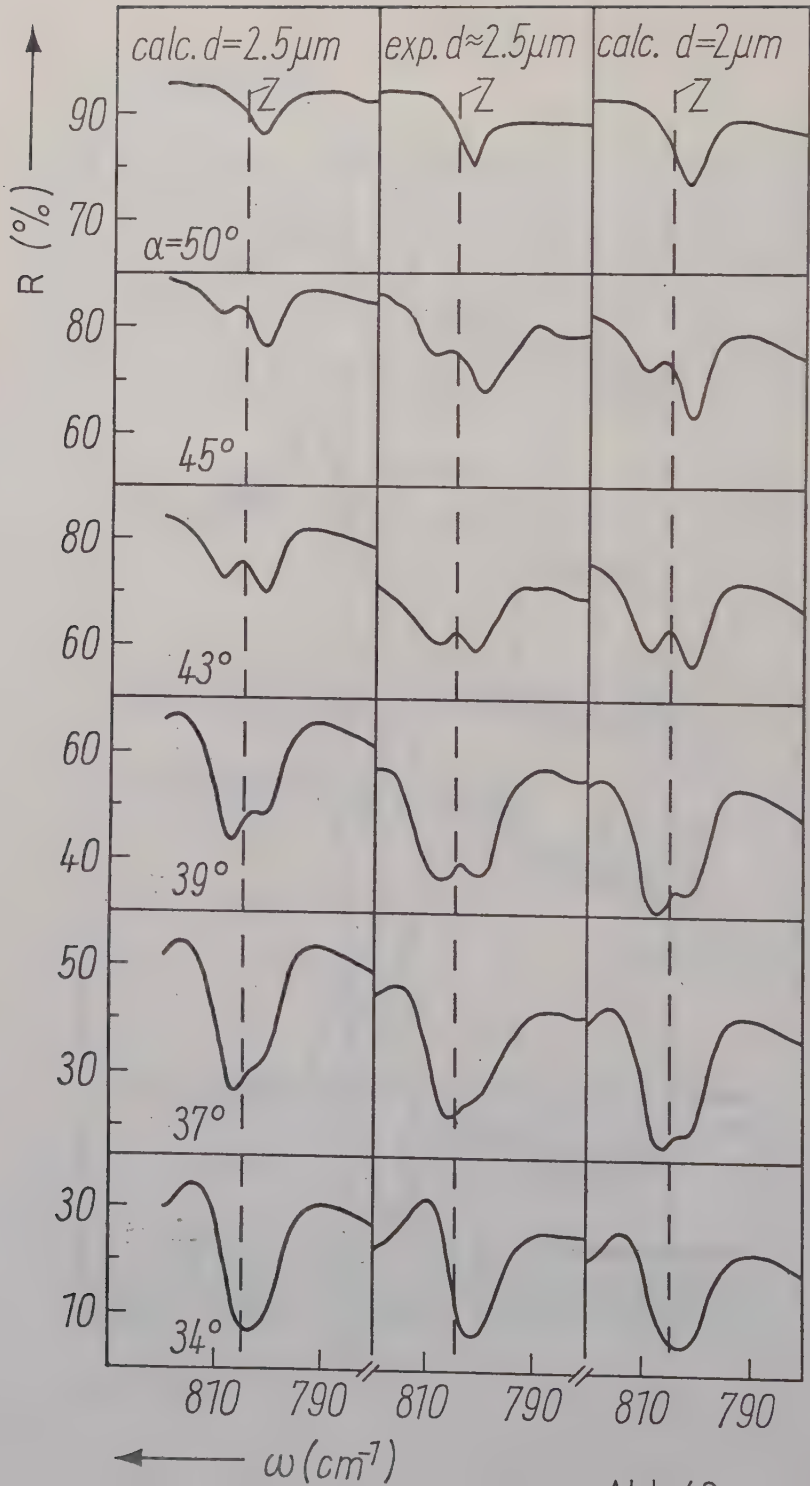
calc. (cm^{-1})	exp. (cm^{-1})
$\omega_{s1} = 128.6$	
$\omega_{s2} = 267.4$	
$\omega_{s3} = 400.5$	$\omega_{s3} = 400$
$\omega_{s4} = 466.6$	$\omega_{s4} > 462$
$\omega_{s5} = 506.9$	$\omega_{s5} > 500$
$\omega_{s6} = 697.9$	$\omega_{s6} < 698$
$\omega_{s7} = 804.2$	$\omega_{s7} = 803$
$\omega_{s8} = 1075.9$	
$\omega_{s9} = 1158.6$	$\omega_{s9} > 1155$
$\omega_{s10} = 1190.9$	$\omega_{s10} > 1177$

Tab. 2

Gemessene und berechnete Frequenzen ω_{si} der Oberflächenphononen (s.Abb.44).

Abb. 46

Vergleich berechneter und gemessener Spektren von Oberflächen-Phononpolaritonen in Abb.44c. ATR-Halbzyylinder AgCl ($n = 1.97$); Z: 2.Abb.44.



angegeben. In Abb.46 werden gemessene und berechnete Spektren der Oberflächen-Phononpolaritonen in Abb.44c verglichen. Die Übereinstimmung ist im Rahmen der Genauigkeit von d sehr gut. In Abb.47 sind gemessene Spektren der Oberflächen-Phononpolaritonen in Abb. 44g dargestellt. Wie in Abb.45 und Abb.46 ist das Auftreten von zwei Dispersionskurven in bestimmten Wellenvektorbereichen deutlich erkennbar. Gemessene und berechnete Spektren von Pseudo-Oberflächenwellen in Abb. 44e werden schließlich in Abb.48 verglichen. Die Übereinstimmung ist innerhalb der Meßgenauigkeit sehr gut.

Eine Berechnung der Dispersion von Pseudo-Oberflächen-Phononpolaritonen nach der von Brion und Wallis /133/ vorgeschlagenen Methode führt zu Dispersionskurven, die in Abb.44 für Frequenzbereiche mit $\epsilon_{\perp} < 0$ entlang der Kurven C verlaufen. Dies steht im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen in dieser Arbeit. Wie die Messungen zeigen, vermag der in /133/ gewählte Ansatz die Dispersion von Pseudo-Oberflächenwellen an halbbunendlichen Kristallen nicht zu beschreiben.

Abb. 47

Spektren von Oberflächen-Phononpolaritonen in Abb.44g; Z: s. Abb.44.

Abb. 48

Vergleich eines gemessenen und berechneten Spektrums von Pseudo-Oberflächenwellen in Abb.44e. Z: s. Abb.44.

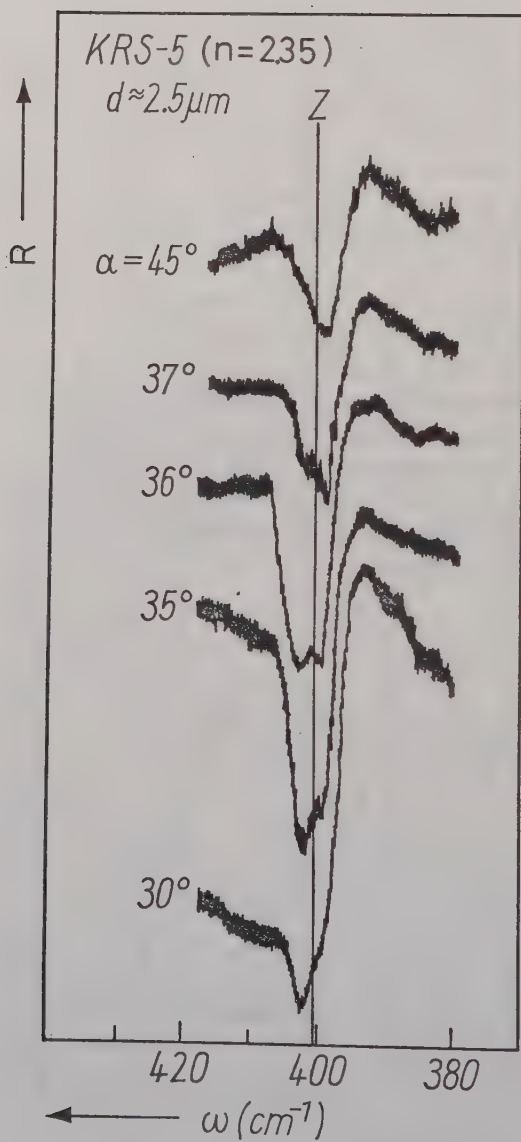


Abb.47

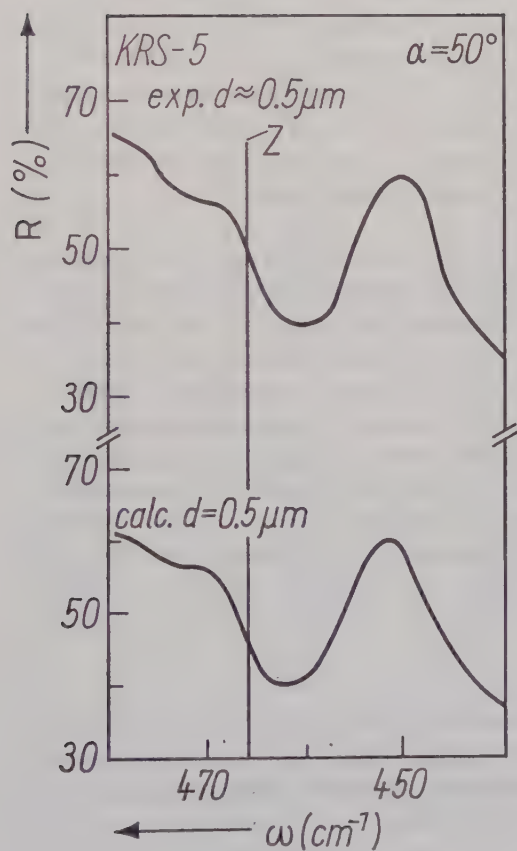


Abb.48

5.2. Zur Zuordnung der optischen Phononen von Lithiumniobat (LiNbO_3)

Lithiumniobat gehört bei 300 K der Raumgruppe C_{3v}^6 ($\bar{3}R3c$) an. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle, d.h. die 10 Atome besitzen 30 Bewegungsfreiheitsgrade. Von den 27 optischen Schwingungen entfallen 9 auf die Symmetrierasse E, 4 auf die Symmetrierasse A_1 und 5 auf die Symmetrierasse A_2 (z.B. /175/). Die Phononen der Rassen E und A_1 sind sowohl Raman- als auch infrarotaktiv. Phononen der Rasse A_2 werden als 'silent modes' bezeichnet, da sie Raman- und infrarot-inaktiv sind.

Auf Grund der vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten in der Optik /176,177/ wurde das Phononenspektrum von LiNbO_3 in den letzten Jahren intensiv untersucht /7,77,175,178-185/. Eine Zuordnung der optischen Phononen ist in /7/ zu finden. Diesen Ergebnissen liegen umfangreiche Ramanmessungen zugrunde, wobei sich in Bezug auf Zuordnungsfragen vor allem die Untersuchung der Richtungsdispersion als nützlich erwies. In Tabelle 3 sind die Phononenfrequenzen aus /7/, sowie aus einer vorhergehenden infrarotspektroskopischen Untersuchung /175/ zusammengefaßt. Ein Vergleich zeigt, daß in /7/ wichtige Korrekturen vorgenommen wurden.

Tab. 3

Phononenfrequenzen für LiNbO_3 aus /7/ und /145/. Die Zuordnung in Spalte 3 wird auf Grund der Arbeiten /7,14,48,145,185/, sowie der Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit ($\rightarrow$) vorgeschlagen.

i^+, j, k^{++}	ω_{ij}^k nach /7/	ω_{ij}^k nach /145/	ω_{ij}^k
	Raman	IR	
E1T	155 cm^{-1}	152 cm^{-1}	155 cm^{-1}
E1L	198	198	198
E2T	238	236	238
E2L	243	238	243
E3T	265	263	265 ←
E3L	295	296	296 ←
E4T	325	322	324 ←
E4L	371	342	342 ←
E5T	371	363	361 ←
E5L	428	418	420 ←
E6T	431	431	431 ←
E6L	454	450	454 ←
E7T	582	586	582
E7L	668	660	668
E8T	668	670	668
E8L	739	878	840
E9T	743		840
E9L	880		880
A ₁ 1T	255	248	255 ←
A ₁ 1L	275	273	275 ←
A ₁ 2T	276	274	276 ←
A ₁ 2L	333	306	333 ←
A ₁ 3T	334	307	334 ←
A ₁ 3L	436	423	436 ←
A ₁ 4T	633	628	633
A ₁ 4L	876	686	876
		692	
		869	

$^+i = E$: ordentliche Phononen,
 $i = A_1$: außerordentliche Phononen
 $^{++}k = T$: transversale Phononen
 $k = L$: longitudinale Phononen

Tab. 3

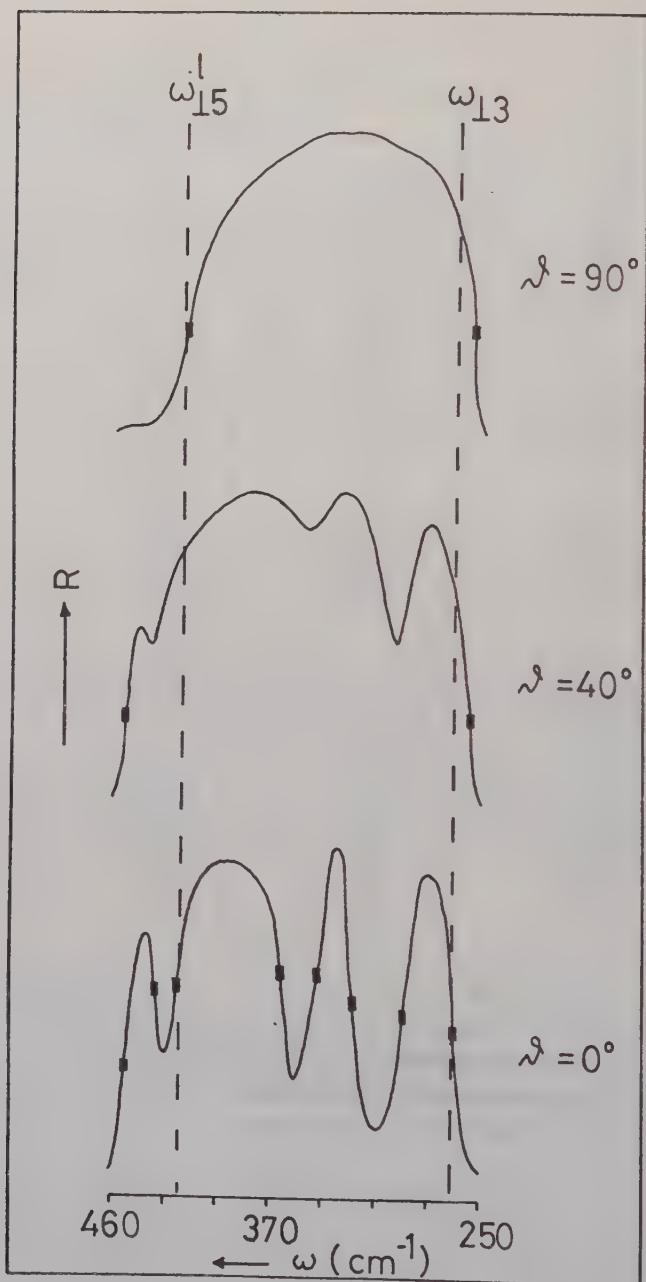
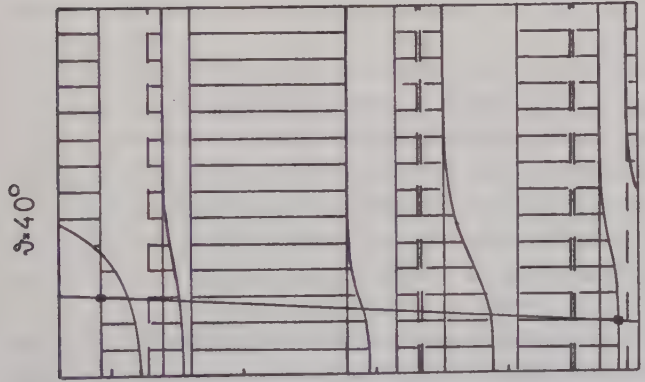
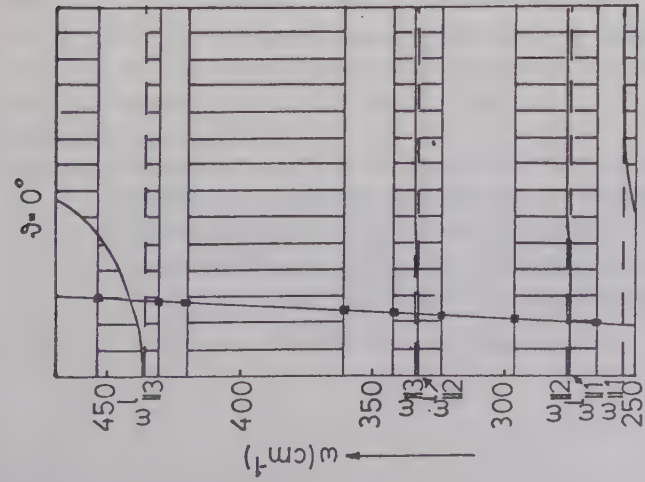


Abb.49a



$\rightarrow k$

Abb. 49b

Abb. 49

- a: Gemessene TH-Reflexion von LiNbO_3 . Außerhalb des Kristalls befindet sich Luft ($n = 1$).
- b: Bereiche vollständiger Reflexion bei Vernachlässigung der Dämpfung nach Abb.49a (qualitativ). Die Spektren in Abb.49a entsprechen einer Registrierung entlang der eingezeichneten Geraden. Mit ■ markierte Wendepunkte entsprechen den Grenzen von Bereichen vollständiger Reflexion (s. Text).

Im Ramanspektrum treten u.a. zwei schwache Banden bei 741 cm^{-1} und bei 835 cm^{-1} auf /7/. Da die Intensität in der Größenordnung jener Banden liegt, die Zwei-Phononenprozessen zugeschrieben werden, ist es nicht möglich, eindeutig zu entscheiden, welche Bande einem Phonon erster oder einem Phonon zweiter Ordnung entspricht. Auf Grund der relativen Intensitäten wird in /7/ für den Zwei-Phononenprozeß die Bande bei 835 cm^{-1} vorgeschlagen. Aus den infrarotspektroskopischen Untersuchungen in /14,48/ geht hervor, daß die Frequenz des Phonons ω_{18}^l ebenso bei 835 cm^{-1} liegen kann. Ferner lassen sich die experimentell beobachteten Phononenpolaritonen in /14/ nicht mit der Phononenfrequenz ω_{14}^l bzw. ω_{15}^l /7/ (s.Tab.3) vereinbaren. Es ist vielmehr anzunehmen, daß die in /175/ angegebene Frequenz für ω_{14}^l bzw. ω_{15}^l (Tab.3) gültig ist.

Um den zuletzt erwähnten Widerspruch zu klären, wurden in der vorliegenden Arbeit im Bereich von 250 cm^{-1} bis 500 cm^{-1} Reflexionsspektren von verschiedenen Kristallschnitten gemessen. Aus der damit möglichen Bestimmung der Richtungsdispersion außerordentlicher Phononpolaritonen (s. 2.5.

und 5.1.1.) konnte dann eine eindeutige Festlegung der fraglichen Phononenfrequenz vorgenommen werden. Die gemessenen Spektren für $\vartheta = 0^\circ$, $\vartheta = 40^\circ$ und $\vartheta = 90^\circ$ im Bereich von 250 cm^{-1} bis 450 cm^{-1} sind in Abb.49 dargestellt. Nach 2.5. entsprechen die Wendepunkte der Reststrahlenbanden in Abb.49a den Frequenzen der longitudinalen Phononen oder der Dispersion nach Gl.(57) $k_x^2 = \frac{\omega^2}{C^2}$ ($\varepsilon_{\perp} \sin^2 \vartheta + \varepsilon_{\parallel} \cos^2 \vartheta$). Abb.49b zeigt qualitativ die Gebiete vollständiger Reflexion im $(\omega, \vec{k})$ -Diagramm, die bei Vernachlässigung der Dämpfung den gemessenen Reststrahlenbanden (Abb.49) zuzuordnen sind. Wendepunkte, die dem Spektrum eindeutig entnommen werden können, sind markiert (*).

Die Ergebnisse aus Abb.49 sind in der dritten Spalte in Tab. 3 zusammengefaßt. Abb.49 zeigt eindeutig, daß die Wellenzahl der Phononen ω_{14} und ω_{15} bei 342 cm^{-1} und 361 cm^{-1} liegen. Für $\vartheta = 0^\circ$ und $\vartheta = 40^\circ$ dürfte bei Gültigkeit der Zuordnung aus /7/ keine Transparenz im Frequenzbereich von 342 cm^{-1} bis 361 cm^{-1} auftreten.

Abb. 50 zeigt die berechnete Richtungsdispersion der Phononpolaritonen mit den hier vorgeschlagenen Phononenfrequenzen. Zusätzlich sind durch unterbrochene Linien die Dispersionskurven eingezeichnet, deren Verlauf durch Ramanstreuung gemessen wurde /7/. Die hier vorgenommenen Änderungen führen, abgesehen von den Zweigen Nr. 7, Nr. 8 und Nr. 12 nur zu geringen Abweichungen, die innerhalb der Meßgenauigkeit der Phononenfrequenzen liegen. Bei Dispersionskurven, die mit der Kurosawa-Relation (Gl.(31)) berechnet wurden, kann die Unsicherheit von ε_{∞} ebenso Abweichungen von gemessenen Werten bewirken. Es ist z.B. bisher nicht bekannt, in welchem Maße bei LiNbO_3 Exzitonen den Wert von ε_{∞} beeinflussen. Berücksichtigt man dies, dann stimmt die theoretisch berechnete und experimentelle Richtungsdispersion im Rahmen der Meßgenauigkeit überein.

Abb. 50

Berechnete Richtungsdispersion der Phononenpolaritonen von LiNbO_3 . ---- bzw. —: berechnete Richtungsdispersion mit den Phononenfrequenzen aus /7/ bzw. mit der in dieser Arbeit vorgeschlagenen Zuordnung.

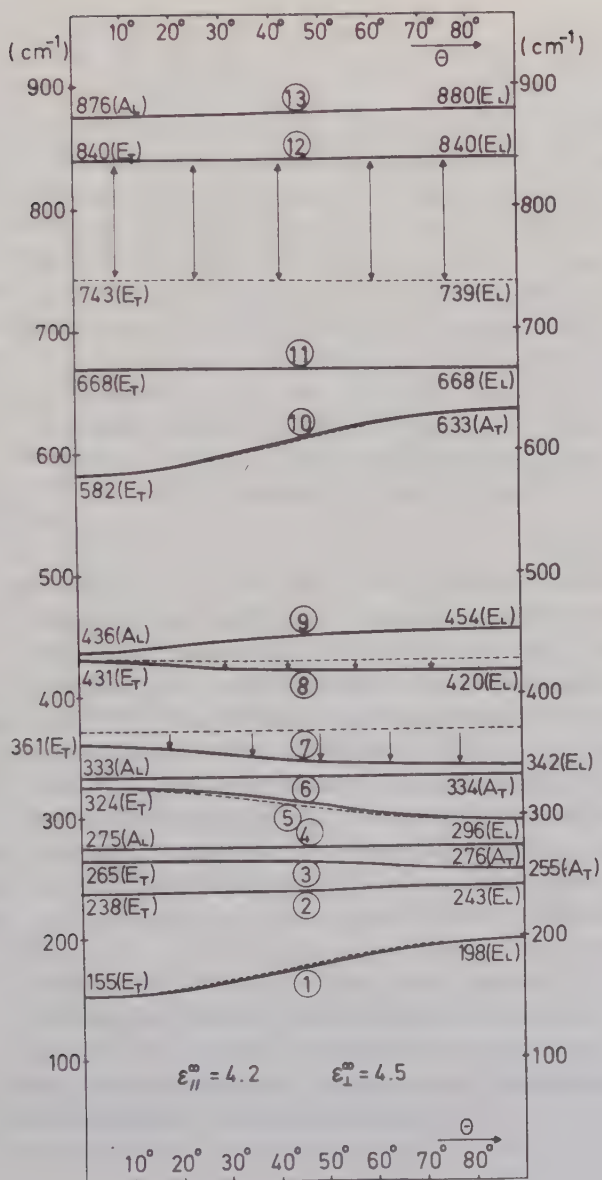


Abb. 50

6. Zusammenfassung

Im theoretischen Teil der vorliegenden Arbeit wird ein Überblick über die Theorie der Phononpolaritonen und Oberflächen-Phononpolaritonen an isotropen und einachsigen Kristallen gegeben. Der Schwerpunkt liegt bei der Behandlung allgemeiner Kristallschnitte, sowie bei der Diskussion von Dämpfungseffekten. Die Beziehung der einzelnen Phänomene zum Infrarotexperiment ist jeweils aufgezeigt. Die aus der Theorie folgenden Aussagen werden durch Messungen an α -Quarz und Lithiumniobat überprüft. Den theoretischen Grundlagen schließt sich eine Beschreibung der verwendeten experimentellen Anordnung an. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind im einzelnen:

1. Die Richtungs- und Betragsdispersion außerordentlicher Phononpolaritonen an allgemeinen Schnitten orthorhombischer Kristalle kann ohne Verwendung analytischer Verfahren - z.B. Kramers-Kronig-Analyse - direkt aus den Reflexionsspektren bestimmt werden. Da im Raman-Effekt die Richtungsdispersion polarer aber Raman-inaktiver Moden nur in einem begrenzten Winkelbereich beobachtbar sind, erweitert diese Methode bisherige experimentelle Möglichkeiten. Es kann die Richtungsdispersion polarer Phononen für jede Orientierung der optischen Achse bezüglich des Wellenvektors gemessen werden.
2. An einem 45° Schnitt von α -Quarz wird die Betragsdispersion von zwei außerordentlichen Phononpolaritonen infrarotspektroskopisch bestimmt. Die mit der vorgeschlagenen Methode gemessene Richtungsdispersion eines $l \rightarrow t$ bzw. $t \rightarrow l$ Übergangs innerhalb der Symmetrierasse E bzw. A_2 zeigt gute Übereinstimmung mit berechneten Dispersionskurven.

3. An Hand von dreidimensionalen Darstellungen der TH-Reflexion in Abhängigkeit von der Frequenz und vom Einfallswinkel wird die Dispersion von ordentlichen Phononpolaritonen mit gemischter Dämpfung (räumlich und zeitlich) bestimmt. Die Dispersionskurven der Phononpolaritonen entsprechen den Wendepunkten in der erwähnten Darstellung der Reflexion. Man erhält unterschiedliche Dispersionskurven bei einer Auswertung der Wendepunkte für konstante Frequenzen bzw. für konstante Einfallswinkel. Mit dem Konzept virtueller Zustände wird gezeigt, daß die verschiedenen Dispersionskurven quasistationären Zuständen mit unterschiedlicher Orientierung des Real- bzw. Imaginärteils des komplexen Wellenvektors zuzuordnen sind.
4. In Frequenzbereichen starker Dämpfung sind die Dispersionskurven der Phononpolaritonen abhängig von der verwendeten experimentellen Anordnung. Für Phononpolaritonen, die sich in verschiedenen Ebenen bezüglich der optischen Achse ausbreiten und deren Dispersionskurven bei Vernachlässigung der Dämpfung außerhalb der Reststrahlenbanden entartet sind, wird die Entartung aufgehoben, wenn starke Dämpfung senkrecht bzw. parallel zur optischen Achse auftritt. Unterschiedliche Dispersionskurven für die beiden Typen der ordentlichen Phononpolaritonen erhält man auch innerhalb der entsprechenden Reststrahlenbanden.
5. Die in 3. und 4. erwähnten Phänomene werden durch ATR-Messungen an α -Quarz überprüft. An zwei Dispersionszweigen ordentlicher Phononpolaritonen ist es möglich, sämtliche theoretisch geforderten Effekte

im Experiment aufzuzeigen. Insbesondere bietet die experimentelle Bestimmung von Umkehrpunkten der Dispersionskurven virtueller Moden die Möglichkeit, Dämpfungskonstanten von Phononen zu berechnen. Diese Methode ist genauer als bisher verwendete analytische Verfahren.

6. Die Dispersionskurven von Oberflächen-Phononpolaritonen mit gemischter Dämpfung werden am Beispiel von reell angeregten und photonen-induzierten Moden diskutiert. Neben Dispersionszweigen, die innerhalb der Reststrahlenbanden auch bei Vernachlässigung der Dämpfung existieren, erhält man auch außerhalb der Reststrahlenbanden Dispersionskurven, sowie Dispersionskurven mit Umkehrpunkten und rückläufigen Zweigen. Ohne Dämpfung entsprechen Oberflächen-Phononpolaritonen außerhalb der Reststrahlenbanden dem Brewsterfall der Reflexionsfreiheit TH-polarisierter Wellen. Bei Berücksichtigung der Dämpfung sind die entsprechenden Wellen an die Oberfläche gebunden. Die Dispersion der Oberflächen-Phononpolaritonen wird aus den Minima der TH-Reflexion einer ATR-Anordnung bestimmt. Eine dreidimensionale Darstellung dieser Reflexion beschreibt vollständig die Dispersion der Oberflächenwellen im $(\omega-\vec{k})$ -Diagramm.

Bei dieser Methode wird neben der Dämpfung auch der Einfluß des ATR-Prismas berücksichtigt. Eine Dispersionsrelation für Oberflächenpolaritonen, in der der Einfluß der experimentellen Anordnung, nicht jedoch der Einfluß der einfallenden Welle enthalten ist, führt zu Ergebnissen, die erheblich von den Dispersionskurven aus den Minima der Reflexion abweichen. Die

unterschiedlichen Dispersionskurven von Oberflächen-Phononpolaritonen bei Auswertung der Minima für konstante Frequenzen bzw. für konstante Einfallswinkel werden mit dem Konzept virtueller Zustände erklärt.

7. Die theoretisch geforderten Einflüsse der Dämpfung und der experimentellen Anordnung auf die Dispersion von Oberflächen-Phononpolaritonen werden experimentell an regulären, TH-polarisierten außerordentlichen Moden von α -Quarz überprüft. Durch ATR-Messungen bei konstanter Frequenz bzw. bei konstantem Einfallswinkel ist es möglich, umkehrende Dispersionskurven, sowie Dispersionskurven außerhalb der Reststrahlenbanden nachzuweisen. Die Verwendung verschiedener ATR-Kristalle führt zu abweichenden Dispersionskurven. Der Stop-Punkt von photonen-induzierten Oberflächen-Phononpolaritonen bleibt auch bei Berücksichtigung der Dämpfung erhalten.
8. Die Dispersion gemischt polarisierter Oberflächen-Phononpolaritonen an allgemeinen Schnitten einachsiger Kristalle wird innerhalb der Reststrahlenbanden der ordentlichen Phononen diskutiert. Es treten zusätzliche Dispersionszweige und Pseudo-Oberflächenwellen auf. Die Dispersion der Pseudo-Oberflächenwellen wird aus den Minima der berechneten TH-Reflexion einer ATR-Anordnung bestimmt. Dazu wird ein Verfahren angegeben, das diese Berechnung für beliebige Kristallschnitte erlaubt. Die Dispersionskurven aus den Minima der Reflexion stimmen im Gegensatz zu von Brion und Wallis /133/ berechneten Dispersionskurven sehr gut mit experimentellen Werten überein.

9. An einem 45° -Schnitt von α -Quarz wird die Dispersion der gemischt polarisierten Oberflächen-Phonon-polaritonen bei konstantem Einfallswinkel gemessen. In diesem Zusammenhang wurden erstmals Pseudo-Oberflächen-Phononpolaritonen nachgewiesen. Die gemessenen Spektren zeigen gute Übereinstimmung mit berechneten Spektren.
10. Die Untersuchung der Richtungsdispersion von LiNbO_3 im Infrarotexperiment bietet eine Ergänzung zu den Ramanmessungen und erlaubt eine Vervollständigung der Phononenzuordnung.

Literaturverzeichnis

- /1/ J.J. Hopfield, Phys.Rev. 112, 1555 (1958).
- /2/ K. Huang, Proc.Roy.Soc. A208, 352 (1951).
- /3/ M. Born and K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon Press, Oxford (1954).
- /4/ C.H. Henry and J.J. Hopfield, Phys.Rev. Letters 15, 964 (1965).
- /5/ J. Brandmüller, H.W. Schrötter, Fortschritte der chem. Forschg. 36, Springer Verlag, Berlin 1973.
- /6/ R. Claus, L. Merten, J. Brandmüller, Springer Tracts mod. Phys. 75, Springer Verlag, Berlin 1975.
- /7/ R. Claus, G. Borstel, E. Wiesendanger, L. Steffan, Z. Naturf. 27a, 1187 (1972).
- /8/ E.E. Bell, Handbuch der Physik 25/2a, Springer Verlag, Berlin 1967.
- /9/ H. Rubens, E.F. Nichols, Phys.Rev. 4, 314 (1897).
- /10/ H.A. Kramers, Phys.Z. 30, 522 (1929).
- /11/ R.deL. Kronig, J.Opt.Soc.Am.12, 547 (1926).
- /12/ J.M. Ziman, Principles of the Theory of Solids, Cambridge University Press, New York 1964.
- /13/ H.J.Falge, A. Otto, W. Sohler, phys.stat.sol(b)63, 259 (1974).
- /14/ H.J. Falge, Infrarotspektroskopische ATR-Untersuchungen von Volumen- und Oberflächen-Phononpolaritonen an einachsigen Kristallen, Dissertation, München 1974.
- /15/ H.J. Falge, E. Schuller, G. Borstel, wird veröffentlicht.
- /16/ L. Merten, G. Borstel, Z. Naturf. 27a, 1792 (1972).
- /17/ E. Schuller, H.J. Falge, G. Borstel, wird veröffentlicht.
- /18/ E. Cohn, Das elektromagnetische Feld, Leipzig 1900.
- /19/ K. Uller, Beiträge zur Theorie der elektromagnetischen Strahlung, Dissertation, Rostock 1907.

- /20/ J. Zenneck, Ann. Phys. 23, 846 (1907).
- /21/ A. Sommerfeld, Ann.Phys., IV. Folge, 28, 665 (1909).
- /22/ U. Fano, Ann. Phys. 32, 393 (1938),
J. Opt. Soc. Am. 31, 213 (1941).
- /23/ A. Otto, Z.Phys. 216, 398 (1968).
- /24/ N. Marschall, B. Fischer, Phys. Rev. Letters 28, 811 (1972).
- /25/ A.S. Barker, Phys. Rev. Letters 28, 892 (1972).
- /26/ V.V. Bryksin, Yu.M. Gerbshtein, D.N. Mirlin, phys.stat.sol.(b) 51, 901 (1972).
- /27/ B. Fischer, I.L.Tyler, R.J. Bell, in Polaritons, Ed. E. Burstein and F. de Martini, Pergamon Press, New York 1974.
- /28/ B. Fischer, N. Marschall, H.J. Queisser, Surface Sci. 34,50 (1973).
- /29/ B. Fischer, D. Bäuerle, W.J. Buckel, Solid State Commun. 14, 291 (1974).
- /30/ V.V. Bryksin, D.N. Mirlin, J.J. Reshina, Soviet Phys.-Solid State 15, 760 (1973).
- /31/ J.J. Reshina, B.M. Zolotarev, Fiz. Tverd. Tela 15, 3020 (1973).
- /32/ H.J. Falge, A. Otto, phys. stat. sol.(b) 56, 445 (1973).
H.J. Falge, G. Borstel, A. Otto, phys.stat.sol.(b) 65, 123 (1974).
- /33/ C.H. Perry, B. Fischer, W.J. Buckel, Solid State Commun. 13, 1261 (1973).
- /34/ B. Fischer, Optische Anregung von Oberflächenpolaritonen, Dissertation, Stuttgart 1973.
- /35/ Y.A. Pasechnik, O.V. Snitko, A.G. Bychkov, V.F. Romanenko, Fiz.Tverd. Tela 16, 719 (1974).
- /36/ G.N. Zhizhin, V.A. Moskaleva, V.G. Nazin, V.A. Yakovlev, Fiz. Tverd. Tela 16, 1402 (1974).

- /37/ B. Fischer, W.J. Buckel, D. Bäuerle, Solid State Commun. 15, 1801 (1974).
- /38/ D. Mirlin, J.J. Reshina, Fiz. Tverd. Tela, 16, 2241 (1974).
- /39/ A.G. Banshchikov, Yu.M. Gerbshtein, V.V. Smirnyi, Fiz. Tverd. Tela 17, 2360 (1975).
- /40/ G.N. Zhizhin, V.A. Moskoleva, V.A. Yakovlev, Fiz. Tverd. Tela 17, 2217 (1975).
- /41/ J.J. Chen, E. Burstein, D.L. Mills, Phys. Rev. Letters 34, 1516 (1975).
- /42/ J.F. Scott, T.C. Damen, Opt. Commun. 5, 410 (1972).
- /43/ D.J. Evans, S. Ushioda, J.D. McMullen, Phys. Rev. Letters 31 369 (1973).
- /44/ J. Lagois, B. Fischer, Phys. Rev. Letters 36, 680 (1976).
- /45/ R.F. Wallis, J.J. Brion, E. Burstein, A. Harstein, Phys. Rev. B9, 3424 (1974).
- /46/ V.N. Lyubimov, D.G. Sannikov, Soviet Phys. - Solid State 14, 574 (1972).
V.N. Lyubimov, Soviet Phys.-Crystallography 17, 714 (1973).
- /47/ E. Schuller, G. Borstel, H.J. Falge, phys.stat.sol. (b) 69, 467 (1975).
- /48/ G. Borstel, H.J. Falge, A. Otto, Springer Tracts mod. Phys. 74, 107 (1974).
- /49/ A. Otto, in: Optical Properties of Solids, New Developments, ed. B.O. Seraphin, North Holland 1975.
- /50/ E. Schuller, H.J. Falge, G. Borstel, Phys.Lett. 54A, 317 (1975).
- /51/ E. Schuller, H.J. Falge, G. Borstel, Phys.Lett. 55A, 109 (1975).
- /52/ G. Borstel, E. Schuller, H.J. Falge, wird in phys.stat.sol.(b) veröffentlicht.
- /53/ E. Schuller, R. Claus, H.J. Falge, G. Borstel wird veröffentlicht.

- /54/ C. Kittel, Quantentheorie der Festkörper, Oldenbourg, München 1969.
- /55/ L.D. Landau, E.M. Lifschitz, Elektrodynamik der Kontinua, Akademie-Verlag, Berlin 1967.
- /56/ M. Born, T.v. Kármán, Phys. Z. 13, 297 (1912).
- /57/ A.S.Pine, G.Dresselhaus, Phys.Rev.188,1489(1969).
- /58/ A.S. Barker, Phys. Rev. 136, 1290 (1964).
- /59/ L. Merten, Z. Naturf. 17a, 65 (1961).
L. Merten, Z. Naturf. 22a, 359 (1967).
L. Merten, phys.stat.sol.(b) 30, 449 (1968).
- /60/ R. Loudon, Adv. Phys. 13, 423 (1964);14,621(1965).
- /61/ D.L. Mills, E. Burstein, Rep. Prog. Phys. 37, 817 (1974).
- /62/ R. Claus, Lichtstreuung an optischen Phononen und Polaritonen, Dissertation, München 1970.
R. Claus, phys. stat. sol. (b)50, 11 (1972).
R. Claus, in: Lattice Dynamics and Intermolecular Forces, Academic Press, New York, 1975.
- /63/ R. Pick, Adv. Phys. 19, 269 (1970).
- /64/ A. S. Barker, R. Loudon, Rev. Mod. Phys. 44, 18 (1972).
- /65/ J.F. Scott, Am.J.of Phys. 39, 1360 (1971).
- /66/ L. Merten, in: Festkörperprobleme, Vol.XII, Ed. O. Madelung, Vieweg Braunschweig 1972.
- /67/ R. Claus in: Festkörperprobleme, Vol. XII, Ed. O. Madelung, Vieweg Braunschweig 1972.
- /68/ R. Becker, F. Sauter, Theorie der Elektrizität, Teubner, Stuttgart 1968.
- /69/ C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg, München 1969.
- /70/ R.H. Lyddane, R.G. Sachs, E. Teller, Phys.Rev.59, 637 (1941).
- /71/ T. Kurosawa, J. Phys. Soc. Japan 16, 1298 (1961).
- /72/ G.Borstel, L.Merten, Z.Naturf. 28a, 1038 (1973).

- /73/ E. Burstein, S. Ushioda, A.Pinczuk, J.F. Scott,
Light Scattering of Solids, Springer Verlag,
Berlin 1969.
- /74/ G. Lamprecht, L. Merten, phys. stat. sol.(b)55,
33 (1973).
- /75/ L. Merten, P. da R. Andrade, phys.stat.sol.(b)
62, 641 (1974).
- /76/ C.G. Olson, D.W. Lynch, Phys.Rev. 177, 1231 (1969).
- /77/ H.E. Puthoff, R.H. Pantell, B.G. Huth, M.A. Chacon,
J. Appl. Phys. 39, 2144 (1968).
- /78/ H.J. Benson, D.L. Mills, Phys.Rev. B1, 950 (1970).
- /79/ R.R. Alfano, T.G. Giallorenzi, Opt. Commun. 4,
271 (1971).
- /80/ P. Drude, Ann. Phys. und Chem.N.F. 32, 619 (1887).
- /81/ G. Szivessy, Handbuch der Physik 20, Springer Verlag
Berlin 1928.
- /82/ H. Schopper, Z.Phys. 132, 146 (1952).
- /83/ P.A. Flournoy, W.J. Schaffers, Spectrochim. Acta 22,
5 (1966).
- /84/ L.P. Mosteller, F. Wooten, J.Opt.Soc.Am.58, 511 (1968).
- /85/ J.C. Decius, R. Frech, P.Brüesch, J.Chem.Phys.
58, 4056 (1973).
- /86/ E.E. Koch, A. Otto, K.L. Kliewer, Chem. Phys. 3,
362 (1974).
S. Kunstreich, A. Otto, Chem.Phys.3, 384 (1974)
E.E.Koch, S.Kunstreich, A.Otto, Optics Commun.2,
365 (1972).
- /87/ W. Sohler, Opt. Commun. 10, 203 (1974).
- /88/ J. Onstott, G. Lucovsky, J. Phys. Chem. Solids 31,
2171 (1970).
- /89/ R. Fuchs, K.L. Kliewer, Phys.Rev. 140, A 2076 (1965).
- /90/ K.L. Kliewer, R. Fuchs, Phys. Rev. 144, 495 (1966).
- /91/ K.L. Kliewer, R. Fuchs, Phys. Rev. 150, 573 (1966).

- /92/ R. Fuchs, K.L. Kliewer, W.J. Pardee, Phys. Rev. 150, 589 (1966).
- /93/ R. Englman, R. Ruppin, J. Phys. C1, 614 (1968).
- /94/ R. Ruppin, R. Englman, J. Phys. C1, 630 (1968).
- /95/ R. Englman, R. Ruppin, J. Phys. C1, 1515 (1968).
- /96/ R. Ruppin, R. Englman, Rep. Prog. Phys. 33, 149 (1970).
- /97/ L. Genzel, T.P. Martin, phys. stat. sol. (b) 51, 91 (1972).
- /98/ J. Pasternak, phys. stat. sol. (a) 3, 657 (1970).
- /99/ V.V. Bryksin, Yu.M. Gerbshtein, D.N. Mirlin, Soviet Phys.-Solid State 14, 2849 (1973).
- /100/ V.A. Yakovlev, V.G. Nazin, G.N. Zhizhin, Optics Commun. 15, 293 (1975).
- /101/ E.-Ni Fu, How-Sen Wong, J. Phys. Soc. Japan 39, 364 (1975).
- /102/ R. Ruppin, Surface Sci. 51, 140 (1975).
- /103/ V.K. Miloslavsky, A.I. Rybalka, Optika i spektrosk. 39, 356 (1975).
- /104/ J.D. McMullen, J. Opt. Soc. Am. 65, 1253 (1975).
- /105/ M.R. Philpott, P.G. Sherman, Phys. Rev. B12, 5381 (1975).
- /106/ O.A. Dubovskii, Sov. Phys.-Solid State 12, 2471 (1971).
- /107/ A. Harstein, E. Burstein, J. Schoenwald, A.A. Maradudin, D.L. Mills, R.F. Wallis, in Polaritons, ed. E. Burstein and F. de Martini, Pergamon Press, New York, 1974.
- /108/ A. Hartstein, E. Burstein, J.J. Brion, R.F. Wallis, Surface Sci. 34, 81 (1973).
- /109/ A. Hartstein, E. Burstein, J.J. Brion, R.F. Wallis, Solid State Commun. 12, 1083 (1973).
- /110/ G. Borstel, phys. stat. sol. (b) 60, 427 (1973).
- /111/ G. Borstel, Polaritonen an endlichen Kristallen, Dissertation Münster (1974).
- /112/ V.M. Agranovich, I.I. Lalov, Optics Commun. 16, 239 (1976).

- /113/ F.de Martini, Y.R. Shen, Phys.Rev. Letters 36, 216 (1976).
- /114/ C.A. Ward, R.W. Alexander, R.J. Bell, Phys. Rev. B12, 3293 (1976).
- /115/ I.I. Novak, V.E. Korsukov, A.G. Banshchikov, Proc.Ac.Sci. of USSR 224, 1297 (1975).
- /116/ V.M. Agranovich, T.A. Leskova, Fiz. Tverd. Tela 16, 1800 (1974).
- /117/ G.S. Agarwal, Optics Commun. 6, 221 (1972).
- /118/ V.M. Agranovich, Optics Commun. 11, 389 (1974).
- /119/ M.V. Bishop, A.A. Maradudin, Solid State Commun. 12, 1225 (1973).
- /120/ R.F. Wallis, in: Dynamical Properties of Solids 2, ed. G.K. Horton and A.A. Maradudin, North Holland Publ. Comp. 1975.
- /121/ V.M. Agranovich, Usp. Fiz. Nauk 115, 199 (1975).
- /122/ J. Nkoma, R. Loudon, D.R. Tilley, J. Phys. C 7, 3547 (1974).
- /123/ T. Tamir, Optik 37, 204 (1973).
- /124/ G.S. Agarwal, Phys.Rev. B8, 4768 (1973).
- /125/ R.J. Bell, B. Fischer, I.L. Tyler, Appl. Optics 12, 832 (1973).
- /126/ C.A. Ward, R.J. Bell, R.W. Alexander, G.S. Kovener, I.L.Tyler, Appl. Optics 13, 2378 (1974).
- /127/ O. Madelung, Festkörpertheorie III, Springer Verlag, Berlin, 1973.
- /128/ A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, I.P. Ipatova, Solid State Physics, Theory of Lattice Dynamics in the harmonic Approximation, Suppl.3, 2.Ed. Academic Press, New York, 1971.
- /129/ A. Otto, in: Festkörperprobleme, Vol. XIV, ed.O. Madelung, Vieweg Braunschweig, 1974.
- /130/ A. Otto, Optik 38, 566 (1973).

- /131/ R.W. Gammon, E.D. Palik, J.Opt.Soc.Am. 64, 350 (1974).
- /132/ T.C.Lim, G.W. Farnell, J.Appl.Phys.39, 4319 (1968).
- /133/ J.J. Brion, R.F. Wallis, Phys.Rev. B10, 3140 (1974).
- /134/ H. Wolter, in: Hdb.Phys. Vol XXIV, Ed.S. Flügge, Springer Verlag, Berlin 1956 (p.461).
- /135/ W. Sohler, Optics Commun. 10, 203 (1974).
- /136/ A. Otto, in: Polaritons, ed.E. Burstein and F. de Martini, Pergamon Press, New York, 1974.
- /137/ J. Blatt, V. Weisskopf, Theoretische Kernphysik, Leipzig 1959.
- /138/ Handbuch für das Polytec-FIR 30 Fourierspektrometer.
- /139/ Beckman IR-9, Instruction Manual.
- /140/ K.D. Möller, W.G. Rothschild, Far-Infrared Spektroskopy, J.Wiley & Sons, New York, 1971.
- /141/ R.A. Smith, F.E. Jones, R.P. Chasmar, The Detection and Measurement of Infrared Radiation, Clarendon Press, Oxford 1968.
- /142/ J. Roll, Zulassungsarbeit, Universität München (1975).
- /143/ N.J. Harrick, Internal Reflection Spektroskopy, J. Wiley & Sons, New York, 1967.
- /144/ Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared Spectrometers, I.U.P.A.C. London 1961.
- /145/ J. Fries, R.Claus, J.Raman. Spectr. 1, 71 (1973).
- /146/ B.D. Saksena, Proc.Ind.Acad.Sci. A12, 93 (1940).
- /147/ J. Brandmüller, H. Moser, Einführung in die Raman-spektroskopie, Steinkopff, Darmstadt 1962.
- /148/ W.G. Spitzer, D.A. Kleinman, Phys.Rev. 121, 1324 (1961).
- /149/ G. Landsberg, L.Mandelstam, Naturw. 16, 557 (1928).
- /150/ M. Czerny, Z.Phys. 53, 317 (1929).

- /151/ R.B.Barnes, Phys.Rev.39, 562 (1932).
- /152/ R.Geick, Z.Physik 161, 116 (1961).
- /153/ E.E. Russel, E.E. Bell, J.Opt.Soc.Am. 57,
341 (1967).
- /154/ E.v.Loewenstein, D.R. Smith, R.L. Morgan, Appl.
Opt. 12, 398 (1973).
- /155/ J.F. Scott, S.P.S. Porto, Phys.Rev.161, 903 (1967).
- /156/ J.F.Scott, L.S. Cheesman, S.P.S.Porto, Phys.Rev.
162, 834 (1967).
- /157/ L.Merten, G.Lamprecht, phys.stat.sol.28, 111 (1968).
- /158/ L.Merten, G.Lamprecht, phys.stat.sol.39, 573 (1970).
- /159/ L.Merten, Z.Naturf. 23a, 1183 (1968).
- /160/ L.Merten, Z.Naturf. 24a, 1878 (1969).
G. Lamprecht, L.Merten, phys.stat.sol.(b)35,353(1969).
- /161/ L.Merten, Z.Naturf. 15a, 47 (1960).
Z.Naturf. 16a, 447 (1961).
- /162/ R.Loudon, Proc.Phys.Soc.82, 393 (1963).
- /163/ I.G.Lang, U.S.Pashabekova, Soviet Phys.-Solid
State 6, 2913 (1965).
- /164/ D.J.Olechna, J.Phys.Chem.Solids 31, 2755 (1970).
- /165/ L.Couture-Mathieu, J.A.A.Ketelaar, W.Vedder,
J. Fahrenfort, J.Chem.Phys.20, 1492 (1952);
Physica 18, 762, (1952).
- /166/ J.P.Mathieu, L.Couture-Mathieu, C.R.Acad.Sc. Paris,
234, 161 (1952).
- /167/ S.M.Shapiro, J.D.Axe,Phys.Rev. B6, 2420 (1972).
- /168/ R.Reinisch, S.Biraud-Laval, G.Chartier, N.Paraire,
Phys.Rev. B9, 1861 (1974).
- /169/ S.Biraud-Laval, J.Phys. (Paris) 35, 513 (1974).
- /170/ R.Reinisch, S.Biraud-Laval, N. Paraire, J.Phys.
(Paris) 37, 51 (1976).

- /171/ S.Biraud-Laval, R.Reinisch, N.Paraire, R.Laval, Phys.Rev. B 13, 1797 (1976).
- /172/ M.Chapet, S.Laval, phys.stat.sol.(b) 71, 197 (1975).
- /173/ E.T.Arakawa, M.W.Williams, R.N.Hamm, R.H.Ritchie, Phys. Rev. Letters 31, 1127 (1973).
- /174/ R.W.Alexander, C.S.Kovener, R.J.Bell, Phys.Rev. Letters 32, 154 (1974).
- /175/ A.S.Barker, R.Loudon, Phys.Rev.158, 433 (1967).
- /176/ S.K.Kurtz, J.A. Giordmaine, Phys.Rev.Letters 22, 192 (1969).
- /177/ J.M.Yarborough, S.S. Sussman, H.E.Puthoff, R.H.Pantell, B.C. Johnson, Appl.Phys.Letters 15, 102 (1969).
- /178/ J.P.Kaminov, W.D.Johnston, Phys.Rev. 160, 519 (1967).
- /179/ G.D.Boyd, W.L.Bond, H.L.Carter, J.Appl.Phys. 38, 1941 (1967).
- /180/ R.Claus, H.W.Schrötter, 2nd Int.Conf.Light Scattering in Solids, Flammarion, Paris 1971.
- /181/ R.Claus, G.Borstel, E.Wiesendanger, L.Steffan, Phys.Rev. B6, 4878 (1972).
- /182/ F.X.Winter, R.Claus, Optics Commun. 6, 22 (1972).
- /183/ M.Posledovich, F.X.Winter, G.Borstel, R.Claus, phys.stat.sol.(b) 55, 711 (1973).
- /184/ R.F.Schaufele, M.I.Weber, Phys.Rev. 152, 705 (1966).
- /185/ M.Nippus, Z.Naturf. 31a, 231 (1976).
- /186/ V.A.Yakovlev, G.N.Zhizhin, M.I.Musatov, N.M. Rubinina, Soviet Phys.-Solid State 17, 1996 (1976).

Herrn J. Brandmüller danke ich für die Betreuung und das Interesse an dieser Arbeit.

Für das Interesse an dieser Arbeit bedanke ich mich bei Herrn A. Otto.

Den Herren H.J. Falge und G. Borstel danke ich für die Zusammenarbeit.

Für Hinweise bezüglich Programmierfragen gilt mein Dank Herrn W. Sohler und Herrn F.X.Winter.

Bei den Herren H.W. Schrötter und R. Claus, sowie bei allen Kollegen bedanke ich mich für Hinweise und Diskussionen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für finanzielle Unterstützung.

Für die Bereitstellung der Rechenzeit am Leibniz-Rechenzentrum bedanke ich mich bei der Bayrischen Akademie der Wissenschaften.

Lebenslauf

Am 3.4.1948 wurde ich, Erich Schuller, als Sohn des Verwaltungsangestellten Erich Schuller und seiner Ehefrau Nastja, geb. Kolesnik, in Erding geboren.

In Eichenried bei Erding, dem Wohnsitz meiner Eltern seit 1947, besuchte ich von 1954 bis 1958 die Volksschule. Das Abitur legte ich 1967 am mathematisch-naturwissenschaftlichen Gymnasium in Erding ab.

Nach Ableistung des Wehrdienstes begann ich im Sommersemester 1969 das Physikstudium an der Universität München. Im Dezember 1973 schloß ich das Studium mit der Diplom-Hauptprüfung ab. Meine Diplomarbeit in Experimentalphysik, die ich unter der Leitung von Prof. J. Brandmüller durchführte, beschäftigte sich mit infrarotspektroskopischen Untersuchungen von Oberflächen-Phononpolaritonen an mehratomigen kubischen Kristallen. Zu Beginn des Jahres 1974 begann ich mit den Vorbereitungen für die vorliegende Dissertation. Seit dieser Zeit bin ich als wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl von Prof. J. Brandmüller tätig.

Am 29.7.1972 heiratete ich Fräulein Monika Krug.

